

هدية من شبكة رواد التميز السودانية

رواد التميز

المناهج الدراسية السودانية
المرحلة الثانوية
الصف الثالث

الكيمياء

الصف الثالث الثانوي

أكبر موقع لخدمات طلاب الشهادة السودانية (أساس - ثانوي)

www.rowadaltamayoz.com

رواد التميز



بسم الله الرحمن الرحيم
جمهورية السودان
وزارة التعليم التعليم
المركز القومي للمناهج والبحث التربوي
- بخت الرضا -

الكيمياء

الصف الثالث الثانوي

الطبعة الثانية ٢٠٠٨م

إعداد لجنة بتكليف من المركز القومي للمناهج والبحث التربوي من الأساتذة :

الدكتور / علي حمود علي - جامعة الخرطوم
الدكتور / إبراهيم مختار أحمد - جامعة الخرطوم

مراجعة :

الدكتور / عبد الغفار عوض مدني - كلية كرري للتقانة
الأستاذ / سليمان محمد الحسن - المركز القومي للمناهج والبحث التربوي

الإخراج الفني والتصميم :

الأستاذ / إبراهيم الفاضل الطاهر - المركز القومي للمناهج والبحث التربوي

الجمع بالحاسوب :

إيتماج مصطفى علي الفكي - المركز القومي للمناهج والبحث التربوي

جميع حقوق الطبع والتأليف ملك للمركز
القومي للمناهج والبحث التربوي . ولا يحق لأى
جهة، بأى وجه من الوجوه نقل جزء من هذا الكتاب
أو إعادة طبعه أو التصرف في محتواه دون إذن كاتبى
من إدارة المركز القومى للمناهج والبحث التربوى.

الناشرون :

الطباعون :

رقم الإيداع: ٢٠٠٨٧٨٥

المحتويات

الصفحة	الموضوع
١	المقدمة .
١٨	الفصل الأول : الطاقة في التفاعلات الكيميائية .
٢٧	الفصل الثاني : مباديء الاتزان الكيميائي .
٣٤	الفصل الثالث : سرعة وآلية التفاعلات الكيميائية .
٤٥	الفصل الرابع : الأهماض والقواعد .
٧١	الفصل الخامس : التحليل الكيميائي الكيفي .
١٠٦	الفصل السادس : التحليل الحجمي .
١٤٤	الفصل السابع : الكيمياء العضوية .
١٧٣	الفصل الثامن : الكيمياء الكهربية .
	الفصل التاسع : الكيمياء النووية .

بسم الله الرحمن الرحيم

رملاءنا المعلمين وبنائنا الطلاب :

يسرينا أن نقدم لكم كتاب الكيمياء للصف الثالث بالمرحلة الثانوية والذي به يكتمل المنهج الجديد للكيمياء بالمرحلة الثانوية . لقد رأينا في هذا الكتاب البساطة والوضوح والتركيز على المفاهيم الأساسية لعلم الكيمياء التي تمثل حلقة مترابطة ومتكلمة مع ما درسه الطالب في الصفين الأول والثاني .
يشتمل الكتاب على تسعه فصول : في الفصل الأول تناولنا الطاقة في التفاعلات الكيميائية وكيف نستطيع حساب هذه الطاقة .
وفي الفصل الثاني تناولنا مبادئ الاتزان الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه وتطبيقاته العملية .

وفي الفصل الثالث تعرضنا لسرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة على معدلات هذه التفاعلات ، كما تعرضنا باختصار إلى مفهوم آلية التفاعل الكيميائي .

في الفصل الرابع سوف تدرس الأحماض والقواعد والنظريات الخاصة بتعريف هذه المواد الكيميائية ومحاولة فهم كيف تحدث التفاعلات بينها .
خصصنا الفصل الخامس لدراسة التحليل الكيميائي الكيفي . وبدراسة هذا الفصل سوف نتعرف الوسائل الكيميائية المناسبة للكشف عن وجود بعض الشوائب القاعدية والحمضية للأملاح غير العضوية .

أما الفصل السادس فقد خصصناه للجانب المكمل للتحليل الكيفي ، وهو التحليل الحجمي ، أحد فرعين للتحليل الكمي ، حيث نتعرف الأساليب الكيميائية التي بها نستطيع تحديد كميات المواد الموجودة في المحاليل تحت الدراسة كما ندخل شيئاً فشيئاً لدراسة المحاليل وأنواعها وبعض الطرق للتعبير عن تراكيزها .

الكيمياء العضوية تجدون دراسة تعرفيية لها في الفصل السابع حيث نتعرف خواص المركبات العضوية وأقسامها المختلفة وطرق تحضيرها وتفاعلاتها وبعض الصناعات المرتبطة بها .

في الفصل الثامن ندرس الكيمياء الكهربائية حيث نتعرف شكلاً آخر من أشكال الطاقة هو الطاقة الكهربائية وكيف نستطيع تحويل هذا الشكل من أشكال الطاقة إلى طاقة كيميائية والعكس .

كما نتعرض لمفهوم الأكسدة والاختزال وبعض الفوائد العملية والصناعية للتحليل الكهربائي لمحاليل بعض المركبات .

في الفصل التاسع والأخير ندرس دراسة تعريفية مبسطة لفرع من الكيمياء يسمى الكيمياء النووية حيث نتعرف بعض الأنوية غير المستقرة وكيف تنتج بعض العناصر من عناصر أخرى نتيجة النشاط الإشعاعي النووي وما يصاحب ذلك من انبعاث بعض الأشعة . كما نتعرف أيضاً التطبيقات المفيدة للطاقة النووية والنظائر المشعة .

لقد ختمنا كل فصل من هذه لفصول ببعض التمارين ونأمل أن يعمل المعلمون على حل مزيد من التمارين للطلاب من مصادرهم الخاصة حتى يتمتع استيعابهم لمادة الفصل .

إنَّ ما قدمناه في هذا الكتاب هو جهد نرجو أن يكون متقبلاً عند الله تعالى ونتمنى أن ينال رضا الأساتذة والطلاب ، ورغم ذلك لا ندعي كمالاً فسوف تكون في غاية السعادة بتلقي ملاحظات وتعليقات الأساتذة على هذا الكتاب من كل جوانبه ونرحب بالنقد البناء ، ف بذلك وحده تسد الثغرات وتطور مناهجنا الدراسية نحو المزيد من الجودة والمواكبة والتحديث .

المؤلفون

(١) الفصل الأول

الطاقة في التفاعلات الكيميائية

(١-١) مقدمة :

العلم الذي يدرس تغيرات الطاقة المصاحبة للعمليات الكيميائية والطبيعية يسمى بعلم الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) . وتعرف الطاقة بأنها : قدرة الجسم على بذل شغل أو إحداث تغير . وتقاس الطاقة في النظام (SI) بنفس وحدات قياس الشغل أي بوحدات الجول .

الجول :

هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء المقطر $\frac{1}{4,18}$ درجة مئوية . وتوجد وحدة أكبر لقياس الطاقة تسمى الكيلوجول (J) الذي يساوي ١٠٠٠ جول .

كما عرفت سابقاً أن الطاقة توجد على أشكال متعددة ، فمنها الحرارية والميكانيكية والإشعاعية والكيميائية . وتكون الطاقة الكيميائية مخزنة في المواد ، وتظهر عند تحولها من شكل إلى آخر ، وعلم الديناميكا الحرارية يختص أيضاً بدراسة العلاقة بين أشكال الطاقة .

كما عرفت من دروس الفيزياء أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من عدم ضمن قدرة الإنسان ، لكن يمكن تحويلها من صورة لأخرى وهذا القانون يسمى بالقانون الأول للديناميكا الحرارية (قانون بقاء الطاقة) . وهذا القانون ينص على أن الطاقة الكلية للكون ثابتة ؛ أي أنه إذا اخترت كمية من الطاقة فإنه لا بد أن تظهر على شكل آخر من أشكال الطاقة .

(٢-١) تغيرات المادة :

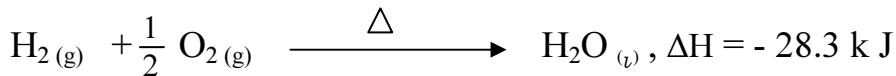
يمكن أن تتحول المادة من حالة طبيعية إلى حالة طبيعية أخرى " من الصلبة \rightleftharpoons سائلة \rightleftharpoons غازية " ويصاحب هذه التغيرات امتصاص أو انطلاق طاقة (تغيرات حرارية) كما يمكن أن تتحول المادة من شكل كيميائي إلى شكل كيميائي آخر وذلك أثناء التفاعلات الكيميائية ويصاحب ذلك أيضاً امتصاص أو انطلاق طاقة ، النوع الأول من التغيرات يسمى **بالتغيرات الطبيعية (الفيزيائية)** والثاني يسمى **بالتغيرات الكيميائية** . فما التغيير الكيميائي والفيزيائي ؟ وما الفرق بينهما ؟

التغيرات الفيزيائية :

هي تغيرات تحافظ فيها المادة على تركيبها الكيميائي وتحافظ فيها الذرات على ترابطها داخل الجزيء ولا تتكسر فيها روابط الجزيء ، وتحول فيه المادة من حالة إلى أخرى مثلاً من الصلابة إلى السائلة ، أو من السائلة إلى الحالة الغازية ، ولا تنتج مادة جديدة .

التغيرات الكيميائية :

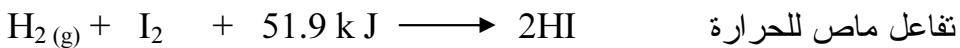
هي تغيرات يتم فيها تغيير التركيب الكيميائي للمادة وتنتج فيها مواد جديدة تختلف عن المواد المكونة لها في تركيبها الكيميائي ، وذلك لأن الرابط بين ذرات وجزئيات المادة المتفاعلة تتكسر (وهذا يتطلب امتصاص طاقة حرارية) وت تكون مادة جديدة بتكوين روابط جديدة (وهذا يتطلب طرد طاقة حرارية) . فمثلاً عند تفاعل غاز الهيدروجين مع غاز الأوكسجين عند 100°C وضغط ١ جو يتكون الماء السائل وفقاً للمعادلة الآتية :



نلاحظ من المعادلة أنه عند تكون مول واحد من الماء السائل يحدث تغير في الطاقة الحرارية مقداره (- ٢٨,٣ كيلوجول) .

(٤-١) الطاقة في التفاعلات الكيميائية :

يصاحب التفاعلات الكيميائية تغير في الطاقة الحرارية، فالتفاعل الكيميائي قد ينتج عنه ارتفاع في درجة الحرارة (تفاعل طارد للحرارة) ، أو يصاحب انخفاض في درجة الحرارة (تفاعل ماص للحرارة) ومن أمثلة ذلك التفاعلات الآتية :



لذا نقسم التفاعلات الكيميائية لتفاعلات طاردة للحرارة ، وتفاعلات ماصة للحرارة .

(٤-٢) المحتوى الحراري :

لكي نفهم لماذا تكون بعض التفاعلات طاردة للحرارة والبعض الآخر ماص للحرارة يجب معرفة ما يسمى بالمحتوى الحراري للمادة .

المحتوى الحراري للمادة هو : مجموع الطاقة المخزونة في مول واحد من المادة ويرمز له بالرمز (H) .

الطاقة المخزونة في المادة تتكون من : طاقة الالكترونات في الذرة والطاقة الرابطة في الجزيء وطاقة الترابط بين الجزيئات مع بعضها .

(أ) طاقة الالكترون في الذرة :

كل الكترون في الذرة يدور في مستوى معين من مستويات الطاقة له نوعان من الطاقة هما :

١/ طاقة الوضع (الطاقة الكامنة) : وهي الطاقة الناتجة من قوة جذب النواة للالكترون ، وهذه الطاقة تتوقف كميتها على بعد الالكترون من النواة ، فكلما زاد بعد الالكترون من النواة زادت طاقة وضعه والعكس صحيح .

٢/ طاقة الحركة : وهي الطاقة الناتجة من حركة دوران الالكترون حول النواة .

: طاقة الرابطة في الذرة (طاقة المستوى) = المجموع الجيري لطاقة الوضع وطاقة الحركة .

$$\text{طاقة المستوى} = \text{طاقة وضع الالكترون} + \text{طاقة حركة الالكترون} .$$

(ب) طاقة الرابطة في الجزيء :

وهي الطاقة الناتجة من ارتباط ذرات العناصر بعضها مع بعض داخل جزيء العنصر أو المركب ، والطاقة الرابطة في الجزيء تختلف من حيث عدد ونوع الذرات الداخلة في تركيب الجزيء وطريقة إرتباط بعضها مع بعض برابطة أيونية أو رابطة إسهامية .

(ج) طاقة الترابط بين الجزيئات :

وهي قوة التجاذب بين جزيئات المادة . وهذه القوى تختلف تبعاً لحالة المادة وذلك كالتالي :

١) المواد الصلبة : تكون قوى التجاذب بين جزيئاتها كبيرة جداً ، لأن المسافات بين الجزيئات فيها صغيرة جداً ، لذا تكون المواد الصلبة متماسكة وذات شكل ثابت وحجم ثابت .

(٢) المواد السائلة : تكون قوى التجاذب بين جزيئاتها متوسطة ؛ لأن المسافات بين الجزيئات فيها متوسطة لذا جزيئات السوائل حرقة الحركة بعض الشئ وبالتالي تأخذ شكل الإناء الموضوعة فيه ولها حجم ثابت .

(٣) المواد الغازية : قوى الجذب بين جزيئاتها صغيرة جداً ؛ لأن المسافات بين الجزيئات كبيرة جداً ، لذا جزيئاتها حرقة الحركة وتنشر بسرعة وليس لها شكل ثابت ولا حجم ثابت .

نشاط (١) :

قم بتكوين جدول قارن فيه بين المواد الصلبة والسائلة والغازية من حيث قوى الجذب بين الجزيئات والحجم والشكل .

(٤-٥) التغير في المحتوى الحراري :

يسمى التغير في المحتوى الحراري أثناء التفاعل الكيميائي بالإنتالبي . ويقصد به الفرق في المحتوى الحراري بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل .

$$\text{التغير في المحتوى الحراري} = \text{مجموع المحتوى الحراري للنواتج} - \text{مجموع المحتوى الحراري للمتفاعلات}$$

يرمز للمحتوى الحراري بالرمز (H) للتغير في المحتوى الحراري بالرمز (ΔH) .

$$\Delta H = H_2^\circ - H_1^\circ$$

المتفاعلة الناتجة

(٦-١) التفاعلات الطاردة والتفاعلات الماصة للحرارة :

بعد أن علمنا ما المحتوى الحراري ، وما التغير في المحتوى الحراري ، يمكننا دراسة علاقة التفاعل الكيميائي بالطاقة الحرارية . ولقد علمنا أن التفاعلات الكيميائية قد تكون طاردة للحرارة أو ماصة للحرارة ، فما الفروقات بين هذين النوعين من التفاعلات الكيميائية ؟

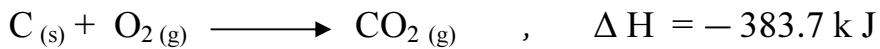
أولاً : التفاعلات الطاردة للحرارة :

هي تفاعلات يصاحبها انطلاق حرارة إلى البيئة المحيطة. مثلاً عند احتراق مول من الكربون في كمية وافرة من الأوكسجين يتكون مول من ثاني أوكسيد الكربون وتطلق كمية من الطاقة الحرارية مقدارها (٣٨٣,٧) كيلو جول تبعاً للمعادلة :

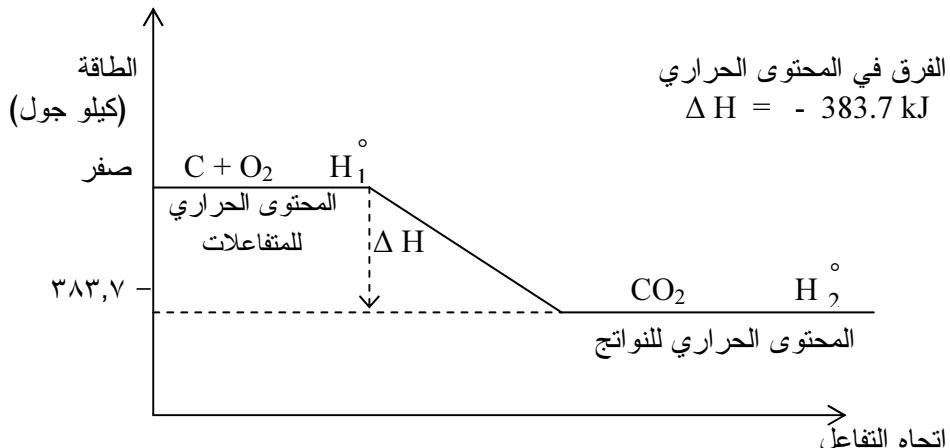


ومن المعادلة نستنتج أن :

- ١) التفاعل الطارد للحرارة يصاحبه حرارة منطقية .
- ٢) التفاعل الطارد للحرارة يكون المحتوى الحراري للمواد الناتجة فيه أقل من المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة بمقدار الطاقة المنطقية .
- ٣) التغير في المحتوى الحراري ΔH في التفاعلات الطاردة للحرارة يأخذ إشارة سالبة ، وتكتب معادلة التفاعل بهذه الطريقة :



- ٤) يمكن توضيح العلاقة بين المحتوى الحراري للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة والتغير في المحتوى الحراري بالرسم البياني بشكل (١-١) .



شكل (١-١) : مخطط الطاقة لتفاعل طارد للحرارة .

ثانياً : التفاعلات الماصة للحرارة :

هي تفاعلات كيميائية يصاحبها امتصاص للطاقة الحرارية من البيئة المحيطة ، مثلاً عند تفاعل مول من الهيدروجين مع مول من اليود يتكون ٢ مول

من يوديد الهيدروجين ويختص هذا التفاعل طاقة حرارية مقدارها ٥١,٩ كيلوجول
تبعاً للمعادلة :



من المعادلة السابقة نستنتج أن :

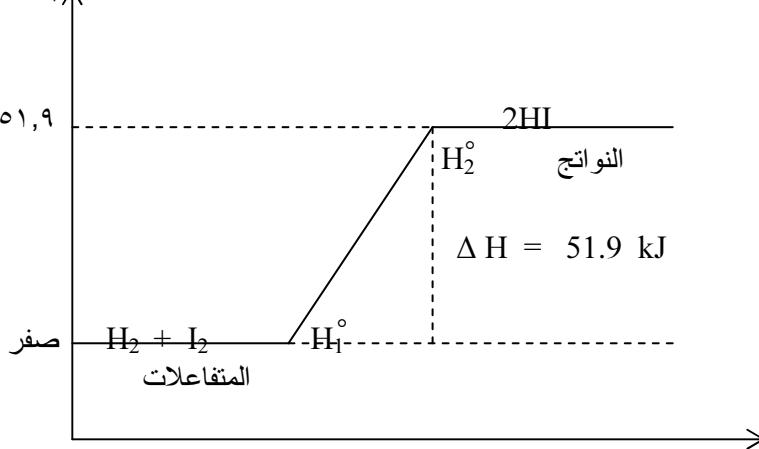
- ١) التفاعل الماصل للحرارة يصاحبه امتصاص للحرارة .
- ٢) التفاعل الماصل للحرارة يكون فيه المحتوى الحراري للنواتج أكبر من المحتوى الحراري للمنتقلات بمقدار الطاقة الحرارية الممتصة .
- ٣) يكون التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الماصل للحرارة ΔH بإشارة موجبة ، وتنكتب معادلة التفاعل بهذه الطريقة :



$$\therefore \frac{\text{التغير في المحتوى الحراري}}{\text{عدد المولات}} = \frac{51.9}{2} = 25.95 \text{ كيلو جول / مول}$$

يمكن توضيح العلاقة بين المحتوى الحراري للنواتج والمنتقلات والتغير في المحتوى الحراري لتفاعل ماصل للحرارة بيانياً كما في الشكل (٢-١) .

الطاقة (كيلو جول)



شكل (٢-١) : مخطط الطاقة لتفاعل ماصل للحرارة .

$$\Delta H = H_2^\circ - H_1^\circ = +51.9$$

حيث أن : H_2° = المحتوى الحراري للنواتج ، H_1° = المحتوى الحراري للمنتقلات .

ملحوظات : التغير في المحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي يساوي مقدار الطاقة المنتصنة أو المنطلقة لكن بإشارة مخالفة .

نشاط : قارن بين التفاعلات الطاردة للحرارة والماصة للحرارة مع ذكر أمثلة لها :

التفاعلات الماصة للحرارة	التفاعلات الطاردة للحرارة
١. تنتص حرارة لكي يتم التفاعل .	١. ينطلق منها حرارة أثناء التفاعل .
٢. تعطي مركبات ماصة للحرارة وهي مركبات غير مستقرة .	٢. تعطي مركبات طاردة للحرارة وهي مركبات مستقرة .
٣. المحتوى الحراري للمواد الناتجة أكبر من المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة .	٣. المحتوى الحراري للمواد الناتجة عن التفاعل أقل من المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة .
٤. المركبات الناتجة عنها ذات محتوى حراري موجب .	٤. المركبات الناتجة عنها ذات محتوى حراري سالب .
٥. التغير في المحتوى الحراري للنواتج يكون بإشارة موجبة .	٥. التغير في المحتوى الحراري للنواتج يكون بإشارة سالبة .
٦. المواد المتفاعلة أكثر استقراراً .	٦. المواد الناتجة أكثر استقراراً .
٧. أمثلة: $H_2 + I_2 + \text{Heat} \longrightarrow 2HI$	٧. أمثلة: $C + O_2 - \text{Heat} \longrightarrow CO_2$
$C + 2S + \text{Heat} \longrightarrow CS_2$	$2H_2 + O_2 - \text{Heat} \longrightarrow 2H_2O$

(٦-١) التفاعل الكيميائي وعلاقته بالمحتوى الحراري للمركب :

التفاعل الكيميائي :

هو كسر الروابط الموجودة أصلاً في جزيئات المواد المتفاعلة وتكون مواد جديدة في جزيئات المواد الناتجة من التفاعل لم تكن موجودة من قبل . فمثلاً عند اتحاد جزيء من الهيدروجين مع جزيء من الكلور لتكوين ٢ جزيء من كلوريد الهيدروجين ، وجد أن طاقة الرابطة في جزيء الهيدروجين تساوي ٤٣٥ كيلو جول ، وطاقة الرابطة في جزيء الكلور تساوي ٢٤٠ كيلو جول ، ووجد أن الطاقة المنطلقة عند تكوين ٢ جزيء من (HCl) من ذرات الهيدروجين والكلور المفردة تساوي ٨٦٠ كيلو جول . فما طاقة الرابطة ؟

طاقة الرابطة : هي الطاقة اللازمة لكسر الرابطة (الروابط) في مول من المادة .

نستنتج أن :

(أ) طاقة الرابطة تعتبر مقياس لقوة الارتباط بين الذرات ، وكلما زادت طاقة الرابطة زادت قوة تمسك الجزيء ، ومن المثال السابق نرى أن الرابطة بين ذرتي الهيدروجين أقوى من الرابطة بين ذرتين الكلور .

(ب) كسر الرابطة عبارة عن تفاعل ماص للطاقة ، لأنّه لكي تتحول الجزيئات إلى ذرات لا بد من أن تمتص الجزيئات طاقة للتغلب على قوى الجذب الكهربى الساكن التي تربط الذرات مع بعضها . ومن المثال السابق نجد أن :

١. الطاقة اللازمة لكسر الرابطة في جزيئات الهيدروجين لتتحول إلى ذرات هيدروجين تساوي 435 kJ .



٢. الطاقة اللازمة لكسر الرابطة في جزيئات الكلور ليتحول إلى ذرات كلور تساوي 240 kJ .



(ج) تكوين الرابطة تفاعل طارد للطاقة الحرارية . ومن المثال السابق يتضح أن ارتباط ٢ مول من ذرات الهيدروجين مع ٢ مول من ذرات الكلور لتكون ٢ جزيء من (HCl) ينتج عنه طاقة مقدارها 860 kJ .

(د) التغير في المحتوى الحراري (ΔH) هو المجموع الجبري للطاقة الممتصة لكسر الروابط في المتفاعلات والطاقة المنطلقة عند تكوين النواتج .

$$\Delta H = (240 + 435) - 860 = -185 \text{ kJ}$$

خطوات التفاعل السابق :

(١) تتكسر الرابط في كل جزيئات الهيدروجين وجزيئات الكلور عندما تمتص الطاقة وتتحول إلى ذرات مفردة نشطة ، ويكون التغير في المحتوى الحراري موجبا ($\Delta H > 0$) لأنّ كسر الرابط تفاعل ماص للحرارة .



(٢) ترتبط ذرات الهيدروجين بذرات الكلور وتكون جزيئات وتنطلق طاقة . وبما أن التفاعل طارد للحرارة فإن التغير في المحتوى الحراري (Δ H) يكون سالباً .



حساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل (حرارة التفاعل) :

(١) طاقة كسر مول من جزيئات المتفاعلات (الكلور والهيدروجين) :
 $435 + 430 = 675 \text{ كيلو جول} .$

(٢) الطاقة المنطلقة عند تكون ٢ مول من (النواتج) = ٨٦٠ كيلو جول .

(٣) التغير في المحتوى الحراري = الطاقة الممتصة عند كسر الروابط + الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط
 $675 + 860 = 185 \text{ كيلو جول / ٢ مول} .$

(٤) التغير الحراري لتكوين مول = $\frac{185}{2} = 92,5 \text{ كيلو جول / مول} .$

أمثلة للتغيرات الحرارية التي تصاحب التفاعلات الكيميائية :

من بين أمثلة التغيرات المصاحبة للتفاعلات الكيميائية التالي : حرارة التعادل ، حرارة الترسيب ، حرارة الاحتراق ، حرارة التكoin ، وفيما يلي سوف نشرح بعض الأمثلة لحرارة الاحتراق وحرارة التكoin :

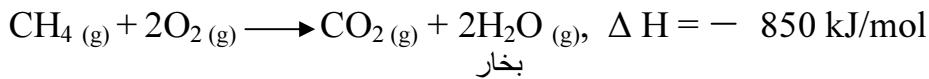
(١) حرارة الاحتراق :

الاحتراق عملية تأكسد سريع تتم عند تسخين المادة في الهواء حتى تصل درجة حرارتها إلى درجة الاشتعال ، فتشتعل وتنطلق كميات مختلفة من الحرارة وذلك حسب نوع المادة المحترقة ، مثلاً :

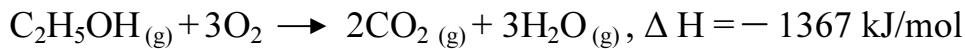
(أ) عند احتراق مول من الجرافيت في الأوكسجين تطلق كمية من الحرارة مقدارها ٣٩٣,٧ كيلو جول :



(ب) عند احتراق مول من غاز الميثان في الأوكسجين تطلق كمية من الحرارة مقدارها ٨٥٠ كيلو جول .



(ج) عندما يحترق مول من الإيثanol في الأوكسجين تطلق كمية من الحرارة مقدارها ١٣٦٧ كيلو جول ، وهذه الكميات من الطاقة الحرارية المنطلقة تسمى حرارة الاحتراق .



حرارة الاحتراق : هي كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من المادة احتراقاً تماماً في كمية وافرة من الأوكسجين .

الاحتراق التام : هو احتراق جميع ذرات العناصر الداخلة في تركيب الجزيء ، مثلاً احتراق غاز الميثان التام هو احتراق الكربون والهيدروجين الموجودان فيه .

أهمية حرارة الاحتراق :

- ١) تحديد القيمة السُّعرية لأنواع الوقود المختلفة وهي مهمة في الصناعة .
- ٢) تحديد القيمة السُّعرية للمواد الغذائية المختلفة وهي مهمة عند خبراء التغذية .

القيمة السُّعرية (Calorific value) :

هي كمية الحرارة الناتجة من احتراق جرام واحد من الوقود .

أمثلة لقيم السُّعرية :

زيت البترول : ٥٦ ك ج/جم ، الخشب : ٢٢ ك ج/جم ،

الدهن : ٣٦ ك ج/جم ... الخ .

ملاحظة : ١ كيلو سعر = ٤,١٨ كيلو جول .

الوقود :

هو أيّ مادة تتفاعل مع الأوكسجين وتطلق حرارة. ويجب أن يكون الوقود :

١) رخيص الثمن نسبياً .

٢) نواتجه غير ملوثة للبيئة بشكل مرفوض .

٣) ذات قيمة سعرية عالية جداً .

٤) متوافر والحصول عليه لا يؤدي إلى تدمير البيئة .

٥)

حرارة احتراق الوقود

الكتلة الجزيئية للوقود

$$\text{القيمة السُّعرية للوقود} = \frac{\text{كتلة الجزيئية للوقود}}{\text{كتلة الجزيئية للوقود}} \times 10^3 \text{ جم / كيلو جول} .$$

مثال (١-١) :

إذا كانت حرارة احتراق الميثان (CH_4) - ٨٥٠ كيلو جول . جد كمية الحرارة الناتجة عن احتراق ١٦٠ جم من الميثان إذا علمت ($H = 1$ ، $C = 12$).

الحل :

معادلة تفاعل الاحتراق موزونة :



كتلة المول من الميثان (CH_4) = $(12) + (1 \times 4) = 16$

عند احتراق ١٦ جم ميثان $\leftarrow 850$ كيلو جول

عند احتراق ١٦٠ جم ميثان \leftarrow س كيلو جول

$$\therefore \text{س} = \frac{(850 \times 16)}{160} = 850 \text{ كيلو جول}$$

.. كمية الحرارة المنطقية عند احتراق ١٦٠ جم ميثان = - ٨٥٠٠ كيلو جول

مثال (٢-١) :

أحسب حرارة احتراق ٤,٦ جم من الإيثanol حسب المعادلة :



علمًا بأن ($O = 16$ ، $H = 1$ ، $C = 12$).

الحل :

كتلة المول من الإيثanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) = $16 \times 2 + 1 \times 6 + 12 \times 2 = 46$ جم .

من المعادلة :

٤,٦ جم من ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) تحرق وتعطي ١٣٦٧ كيلوجول .

٤,٦ جم من ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) تحرق وتعطي س كيلو جول .

$$\therefore \text{س} = \frac{1367 \times 4,6}{46} = 136,7 \text{ كيلو جول .}$$

.. عند احتراق ٤,٦ جم من الإيثanol فإنها تحرق وتعطي ١٣٦,٧ كيلو جول .

(٢) حرارة التكوين (التشكل) :

- ١) هي كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تكوين مول واحد لمركب من عناصره الأولية عندما تكون العناصر في الحالة القياسية .
- ٢) الحالة القياسية : هي الحالة التي تكون فيها المادة في أكثر حالات الاستقرار وذلك عند 25°C وضغط ١ جو (٧٦ سم/رئق) .

ملاحظات هامة :

- ١) عند تعين حرارة التكوين لمركب ما ، إذا كان ناتج التفاعل أكثر من جزيء واحد من المركب - فإن حرارة تكوين المركب تقسم على عدد جزيئات المركب المكونة . مثلاً في التفاعل :



أوجد حرارة تكوين (HCl) .

الحل : من المعادلة الحرارة المنطلقة تصاحب ٢ مول من جزيئات (HCl) .

$$\therefore \text{حرارة تكوين مول واحد من (HCl)} = \frac{\text{حرارة التكوين}}{٢}$$

$$= \frac{١٨٤,٧٥٦}{٢} = ٩٢,٣٧٨ \text{ كيلو جول/مول}$$

٢) حرارة تكوين أي عنصر في الحالة القياسية تساوي صفرأ .

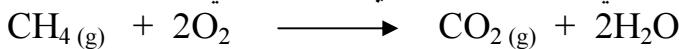
٣) حرارة تكوين المركب = المحتوى الحراري للعناصر المكونة للمركب .
المحتوى الحراري للمركب الناتج - المحتوى الحراري للعناصر المكونة للمركب .
= المحتوى الحراري للمركب الناتج - صفر

.. حرارة تكوين المركب = المحتوى الحراري له

وهذا مبدأ مهم في حل مسائل الكيمياء الحرارية .

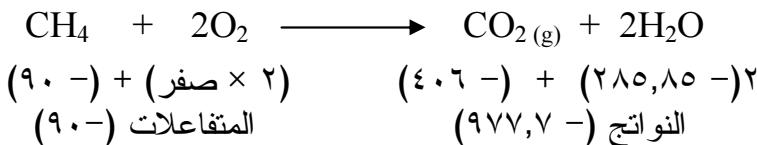
مثال (٣-١) :

أحسب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الآتي :



علمأً بأن حرارة تكوين CH_4 و CO_2 و H_2O هي (-٤٠٦) ، (-٩٠) ، (-٢٨٥,٨٥) كيلو جول على التوالي .

الحل :



التغير في المحتوى الحراري = حرارة تكوين النواتج - حرارة تكوين المتفاعلات

$$(90 -) - (977,7 -) = \Delta H$$

$$90 + 977,7 - =$$

$$887,7 - = \text{كيلو جول}$$

. التغير في المحتوى الحراري للتفاعل = $887,7 -$ كيلو جول .

مثال (٤-١) :



ما كمية الحرارة اللازمة لتكوين كيلو جرام واحد من كربيد الكالسيوم إذا علمت أن حرارة تكوين $\text{CaO} (62,7 -)$ = $\text{CaC}_2 (635,5 -)$ و $\text{CO} (110,5 -)$ كيلو جول .

الحل : $\text{CaO}_{(s)} + 3\text{C}_{(s)} \longrightarrow \text{CaC}_2{}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$

التغير في المحتوى الحراري = حرارة تكوين النواتج - حرارة تكوين المتفاعلات

$$(62,7 -) - \left\{ (635,5 -) + (110,5 -) + (462,3 -) \right\} = \Delta H$$

$$462,3 - = \Delta H$$

$$\frac{64}{64} = 12 \times 2 + 40 = \text{CaC}_2$$

$$\frac{\text{كتلة CaC}_2}{\text{كتلة المول}} = \frac{\text{CaC}_2}{\text{كتلة المول}}$$

$$\frac{100}{64} = \frac{\text{CaC}_2}{\text{كتلة المول}}$$

$$= \text{CaC}_2 \text{ الحرارة اللازمة لتكوين } 100 \text{ مول من}$$

$$= \text{عدد المولات} \times \text{التغير في المحتوى الحراري}$$

$$= 462,3 \times 100 =$$

$$= 7211,88 \text{ كيلو جول}$$

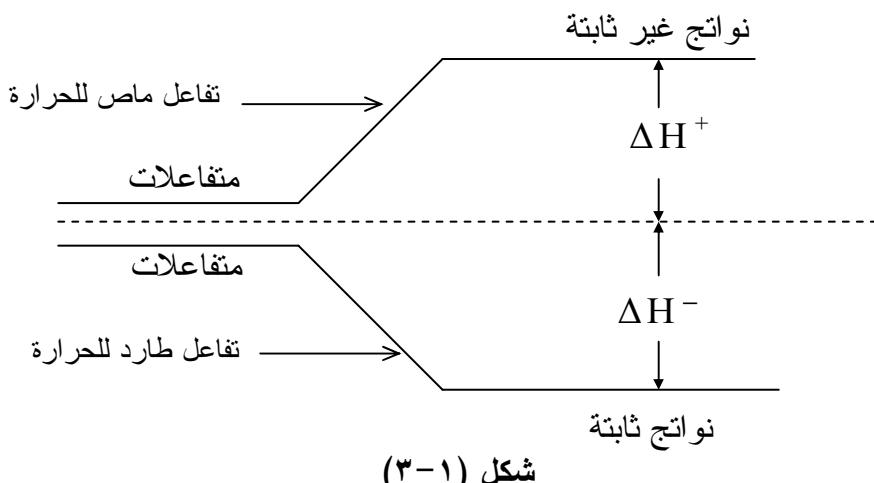
(٤-١) حرارة تكوين وثبات المركب :

يعتمد ثبات المركب أو عدم ثباته على نوع التفاعل الذي ينشأ منه المركب من حيث أنه طارد أم ماص للحرارة وذلك كالتالي :

(١) في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة إذا زادت الطاقة المنطلقة زاد ثبات المركب ، وتكون المركبات الناتجة ذات طاقة أقل من طاقة مكوناتها بمقدار الطاقة المنطلقة .

المركب المستقر وثابت حراريًا طاقته الحرارية أقل من طاقة مكوناته، وينتج عن تفاعل طارد للحرارة .

(٢) في حالة التفاعلات الماصة للحرارة كلما زادت الطاقة الممتصة قل ثبات المركب . وتكون المركبات الناتجة ذات طاقة أكبر من طاقة مكوناتها بمقدار الطاقة الممتصة . ولبيان ذلك انظر الشكل (٣-١) .



مثال (٥-١) :

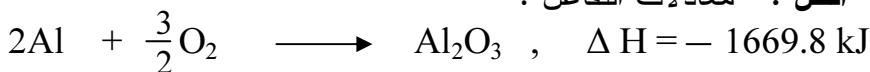
إذا كانت حرارة تكوين المركبات : HCl ، HF ، HI ، HBr هي -36 ، $+26$ ، -271 ، -92 كيلو جول على الترتيب ، رتب هذه المركبات حسب ثباتها حراريًا .

الحل :

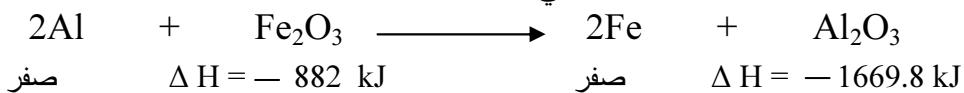
كلما زادت الطاقة المنطلقة أثناء تكوين المركب ازداد ثباته وعلى ذلك يكون أكثرها ثباتاً ، يليه HCl ثم HBr وأخيراً HF .

مثال (٦-١) :

إذا كانت حرارة تكوين كل من أوكسيد الألمنيوم وأوكسيد الحديدية هي
 - ١٦٦٩,٨ ، - ٨٢٢ كيلو جول على الترتيب فسر لماذا يستخدم الألمنيوم في
 احتزاز أوكسيد الحديدية ولا يستخدم الحديد في احتزاز أوكسيد الألمنيوم .
الحل : معادلات التفاعل :

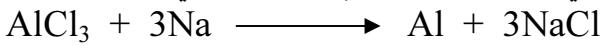


وبما أن ثبات المركب يزداد إذا ازدادت الطاقة المنطلقة أثناء تكوينه لذا فإن
 أوكسيد الألمنيوم أكثر ثباتاً من أوكسيد الحديدية ، وبما أن التفاعل يسير في اتجاه
 المركب الأكثر ثباتاً لذا يسير التفاعل في اتجاه تكوين أوكسيد الألمنيوم وليس في
 اتجاه تكوين أوكسيد الحديدية كما في المعادلة :



مثال (٧-١) :

١) احسب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الآتي :

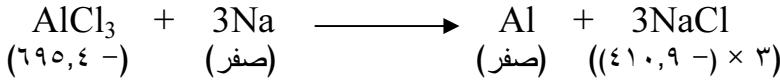


علماً بأن حرارة تكوين كل من AlCl_3 و NaCl على الترتيب هي :

(٤٠,٩) ، (٦٩٥,٤) كيلوجول / مول .

الحل :

حرارة تكوين العناصر في حالاتها القياسية تساوي صفرأ :



يطبق قانون التغير في المحتوى الحراري :

ΔH = حرارة تكوين النواتج - حرارة تكوين المتفاعلات

$$(٦٩٥,٤) - (٤٠,٩) = \times ٣ =$$

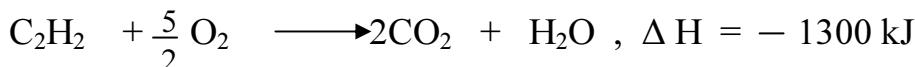
$$٦٩٥,٤ + ١٢٣٢,٧ =$$

$$٥٣٧,٣ = \text{كيلوجول}$$

\therefore التغير في المحتوى الحراري للتفاعل = - ٥٣٧,٣ كيلوجول وهو تفاعل طارد للحرارة .

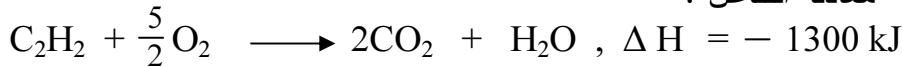
مثال (٨-١) :

يحرق غاز الإيثانين (C_2H_2) تبعاً للمعادلة :



احسب حرارة تكوين الإيثانين إذا علمت أن حرارة تكون كل من الماء وثاني أوكسيد الكربون هي (- ٢٨٥,٨٥) ، (- ٣٩٣,٧) كيلو جول على التوالي .
الحل : نفرض أن حرارة تكون الإيثانين هي س كيلو جول .

معادلة التفاعل :



نعرض حرارة التكوين (- ٣٩٣,٧ - × ٢) + (٢٨٥,٨٥ + صفر) + (س) في المعادلة

$$\text{س} \longrightarrow 787,4 - 285,85 -$$

$$\text{س (متفاعلات)} \longrightarrow 1073,25 -$$

بالتعويض في القانون :

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2^\circ - H_1^\circ \\ &\quad \text{متفاعلات} \quad \text{نواتج} \\ 1300 - &- \text{س} = 1300 - \\ 1300 + &\text{س} = 1073,25 - \\ \text{س} &= 226,75 \text{ كيلو جول / مول .} \end{aligned}$$

∴ حرارة تكوين الإيثانين = ٢٢٦,٧٥ كيلو جول / مول . وهو تفاعل ماص للحرارة .

تمرين (١-١)

١) عرّف ما يلي :

أ/ الطاقة.

ب/ الجول .

ج/ التفاعل الطارد للحرارة مع ذكر مثال .

د/ التفاعل الماص للحرارة مع ذكر مثال .

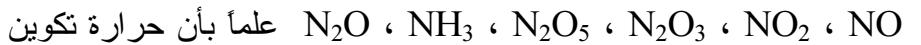
هـ/ المحتوى الحراري . و/ طاقة الرابطة .

٢) قارن بين التفاعلات الطاردة والماصة للحرارة مع ذكر أمثلة لكل نوع منهما .

٣) أكمل : (أ) حرارة التعادل هي : حرارة احتراق الوقود

(ب) القيمة السعرية للوقود =

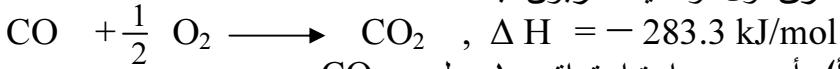
٤) رتب المركبات التالية حسب ثباتها حرارياً :



كل مركب على الترتيب هي : (٩٠ +) ، (٣٣ +) ، (١٥ +) ،

(٤٦ -) ، (٨٢ +) كيلو جول / مول .

٥) يحترق أول أوكسيد الكربون تبعاً للمعادلة :



(أ) أحسب حرارة احتراق ١٠ مول من CO .

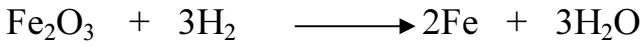
(ب) احسب حرارة احتراق ١٤ جرام من CO .

(ج) أحسب كتلة CO التي تعطي عند احتراقها ٥٦٦,٦ كيلو جول .

$$. (١٢ = \text{C} , ١٦ = \text{O})$$

الإجابة (-٢٨٣٣ كيلو جول ، -١٤١,٦٥ كيلو جول ، ٥٦ جرام) .

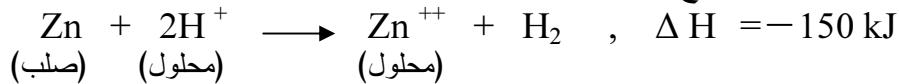
٦) إذا كانت حرارة تكوين Fe_2O_3 وبخار الماء هي (-٧٩٩) ، (-٢٨٥,٥) كيلو جول على التوالي . أحسب قيمة ΔH للتفاعل :



(الإجابة (٧٣ كيلو جول)

٧) أحسب حرارة تكوين غاز البروبان C_3H_8 إذا علمت أن حرارة احتراق البروبان (-٢٢٨,٥) كيلو جول وحرارة تكوين CO_2 والماء على الترتيب هي (-٤٠٦) ، (-٢٨٥,٥) كيلو جول . ثم اكتب معادلة التفاعل .

٨) يتفاعل الخارصين مع حمض HCl المخفف وفقاً للمعادلة :



(أ) أحسب عدد مولات HCl و Zn عندما يكون التغير الحراري (-١٥٠) كيلو جول .

(ب) أحسب التغير الحراري عندما يذوب مولان من الخارصين في كمية وافرة من حمض HCl .

(ج) إذا علمت أن الكتلة الذرية للخارصين = ٦٥ والهيدروجين = ١ وكان التغير الحراري ١٠٠ كيلو جول ، فما كتلة الخارصين الذائب والهيدروجين الناتج ؟

(د) إذا استخدم حمض الكبريتيك بدلاً من حمض HCl كم مولاً من حمض الكبريت يتفاعل مع كمية وافرة من الخارصين ليكون التغير الحراري (-١٥٠) كيلو جول ؟

(٣) الفصل الثالث

سرعة وأالية التفاعلات الكيميائية

عندما نتحدث عن أي تفاعل كيميائي نرمز له عادة بمعادلة كيميائية موزونة مثل :



ونقول إنَّ الهيدروجين يتفاعل مع الأوكسجين ليعطي الماء ، ولكن كيف يحدث ذلك ؟ وبأي سرعة ؟
لا نجد الإجابة من خلال هذه المعادلة . مثل هذه الأسئلة يهتم بالإجابة عليها فرع من الكيمياء يسمى علم الحركيات الكيميائية .

(١-٣) معدل التفاعل الكيميائي :

تختلف التفاعلات الكيميائية في سرعة حدوثها ، فمثلاً بينما نجد أنَّ الخشب يحترق بالنار خلال دقائق (أكسدة) يحتاج الحديد لبضعة أيام لتكوين الصدأ (أكسدة أيضاً) . كما أننا نجد أنه بينما تحدث بعض التفاعلات في جزء من المليون من الثانية تكتمل التفاعلات الجيولوجية في ملايين السنين .

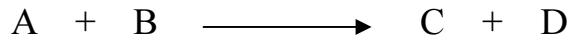
تسمى السرعة التي يتم بها التفاعل الكيميائي : [معدل التفاعل] ونعني به السرعة التي تتحقق بها إحدى المواد المتفاعلة وتظهر بها إحدى المواد الناتجة من التفاعل مع مرور الزمن .

(٢-٣) قياس معدل التفاعل :

بقياسنا للنقصان في تركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الزمن نستطيع أن نحصل على معدل التفاعل الكيميائي .

معدل التفاعل (Rate) ونرمز له فيما يلي بالحرف (R) يتاسب طردياً مع معدل اختفاء المادة المتفاعلة عبر الزمن .

في التفاعل الافتراضي :



معدل التفاعل :

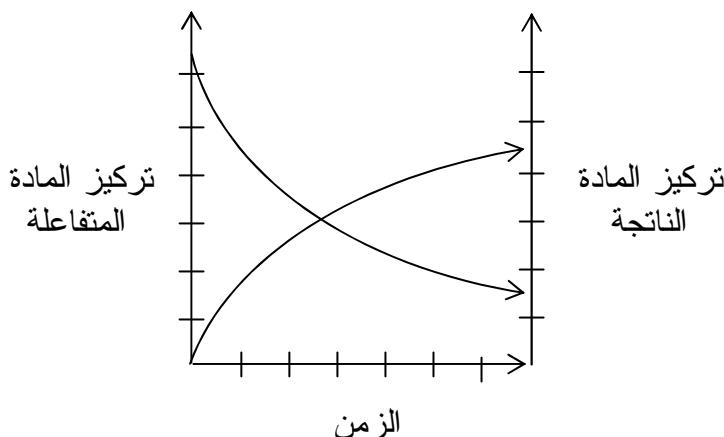
$$R \propto - \frac{\Delta [\text{A}]}{\Delta t}$$

$$R = -k \frac{\Delta [\text{A}]}{\Delta t}$$

حيث الحرف الإغريقي دلتا (Δ) يرمز لفرق بين كميتين عادة ، و(∞) هي علامة التناسب ، و [A] هو تركيز المادة المتفاعلة A مقاساً بعده المولات من المادة A المذابة في الديسمتر المكعب الواحد (مول/ديسم³) و (Δt) هي الفارق في الزمن ، أي الفارق بين زمنين متتالين (t_1) و (t_2) . k هو ثابت التناسب ويسمى ثابت المعدل (Rate constant) وهو قيمة ثابتة تتغير فقط مع تغير درجة الحرارة. علامة السالب تدل على نقصان تركيز المادة المتفاعلة مع مرور الزمن (t). إذا تم قياس معدل التفاعل بقياس معدل ظهور المادة الناتجة فإن :

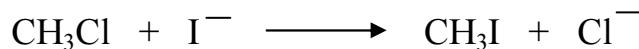
$$R = k \frac{\Delta [C]}{\Delta t}$$

اختفاء العلامة السالبة يعني أن تركيز المادة الناتجة في ازدياد مع مرور الزمن . انظر الشكل (١-٣) .



الشكل (١-٣) : يوضح منحنى زيادة تركيز المادة الناتجة ومنحنى نقصان تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن .

مثال (١-٣) :
يحتوي الجدول الآتي على بعض المعلومات الحركية عن التفاعل :



عند درجة حرارة ٢٥°C (٢٩٨ كلفن)

$[I^-] M$	٠,٥	٠,٤٥	٠,٤١	٠,٣٥	٠,٢٧
الزمن بالدقيقة (t)	صفر	١٨٠	٣٦٠	٧٢٠	١٤٤٠

- (أ) أحسب معدل سرعة اختفاء أيون اليوديد من بداية التفاعل وحتى مضي ١٨٠ دقيقة على بداية التفاعل .
- (ب) أحسب معدل سرعة اختفاء (I^-) خلال المدة من ٣٦٠ دقيقة وحتى ١٤٤٠ دقيقة .

$$\text{الحل :} \quad \frac{(٠,٥ - ٠,٤٥) -}{٦٠ \times ١٨٠ \text{ ثانية}} = \frac{\Delta [I^-]}{\Delta t} \quad (أ)$$

$$= ٤,٦٣ \times ١٠^{-٣} \text{ مول / ديسن }^3 \cdot \text{ثانية}$$

$$\frac{(٠,٤١ - ٠,٢٧) -}{٦٠ \times (٣٦٠ - ١٤٤٠) \text{ ثانية}} = \frac{\Delta [I^-]}{\Delta t} \quad (ب)$$

$$= ٢,١٦ \times ١٠^{-٣} \text{ مول / ديسن }^3 \cdot \text{ثانية}$$

لاحظ أن تركيز المادة المتفاعلة (أيون اليوديد) يتناقص مع مرور الزمن .

(٣-٣) العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل :

لقد ذكرنا آنفًا أن سرعة التفاعلات الكيميائية تختلف اختلافاً كبيراً ، فما السبب في هذا الاختلاف؟ وكيف نستطيع أن نجعل من سرعة تفاعل بطيء؟

هناك أربع عوامل تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي هي :

١) طبيعة المادة :

يحدث التفاعل بين المواد لتكوين مواد أخرى وهذا يتطلب بالطبع تكسير الروابط في المواد المتفاعلة وتكوين روابط جديدة بين الذرات التي سوف تكون المواد الناتجة .

إذن طبيعة التركيب الإلكتروني للمادة (أو المواد) المتفاعلة يحدد ما إذا كان من السهل حدوث ذلك . مثلاً يتفاعل أوكسيد النيتروجين (أوكسيد النيتريك)

بسرعة مع الأوكسجين ، بينما يتفاعل أول أوكسيد الكربون ببطء . وهذا يعزى لطبيعة التركيب الإلكتروني لجزئيات المركبين :

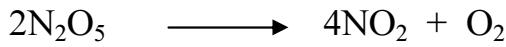


فوجود رابطة ثلاثة في CO يجعل كسرها أكثر صعوبة من الرابطة الثانية في NO .

كما نجد أيضاً أن المركبات الأيونية تتفاعل أسرع من المركبات التي تحتاج إلى تكسير الروابط . مثلاً التفاعل :



يحدث لحظياً ، لأن مكونات المواد المتفاعلة توجد في محلول في شكل أيونات ، بينما التفاعل :



يحدث ببطء وذلك لأن حل (N_2O_5) يحتاج لأن تكسر الروابط التي تربط بين ذراته لترتيب ترابطها مرة أخرى في النواتج NO_2 و O_2 .

٤) درجة الحرارة :

نلاحظ أن اللحم مثلاً يتغير بسرعة إذا ترك بدرجة الحرارة العادية ولذلك يحفظ في مكان بارد مثل غرفة التبريد في الثلاجة . تعفن الطعام عبارة عن تفاعل كيميائي ، واضح أن درجة الحرارة تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية وعموماً وُجد أن زيادة درجة الحرارة بعشرين درجات مؤدية يُضاعف من سرعة التفاعل .

إنَّ أثر ارتفاع درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي ناتج من زيادة سرعة حركة جزيئات المواد المتفاعلة لزيادة طاقتها الحرارية (Kinetic energy) وبما أن التفاعل لا يتم إلا إذا التقت الجزيئات المتفاعلة فإن زيادة سرعتها تزيد من معدل تصادمها وبالتالي تكون نواتج بمعدلات أكبر .

٥) تركيز المواد المتفاعلة :

كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة زاد معدل التفاعل وهذا ظاهر من اعتماد معدل التفاعل (R) على تركيز المواد .

الجدول رقم (١-٣) يوضح المعدل الابتدائي لتفاعل أوكسيد النتريل مع الأوكسجين بتركيز مختلف في عدة تجارب .

الجدول رقم (١-٣) : المعدل الابتدائي لتفاعل أوكسيد النتريك مع الأوكسجين بتركيز مختلف .

المعدل الابتدائي (١٠٠) مول/ديسم٣. ث	التركيز الابتدائية مول/ديسم٣ (١٠٠٠ ×)		رقم التجربة
	NO	O ₂	
٢٨	٢٠	١٠	١
٥٧	٢٠	٢٠	٢
١١٤	٢٠	٤٠	٣
٢٢٧	٤٠	٢٠	٤
١٤	١٠	٢٠	٥

لاحظ زيادة المعدل باضطراد بزيادة تركيز الأوكسجين في التجارب ١ ، ٢ ، ٣ عند ثبات تركيز أوكسيد النتريك . إذن مضاعفة تركيز الأوكسجين يُضاعف المعدل .

أما في التجارب ٢ ، ٤ فيلاحظ أن مضاعفة تركيز أوكسيد النتريك (من ٢٠ في التجربة ٢ إلى ٤٠ في التجربة ٤) تزيد المعدل أربعة أضعاف مع ملاحظة ثبات تركيز الأوكسجين في التجارب .
إنَّ زيادة التركيز يعني زيادة عدد جزيئات المواد المتفاعلة في وحدة الحجم وبالتالي زيادة معدل التفاعل .

٤) الحفز (Catalysis) :

بعض المواد تزيد من معدلات التفاعل الكيميائي ، ولكن لا تدخل هذه المواد في تركيب وتكون المواد الناتجة وتبقى كما هي بنهاية التفاعل بالرغم من أنها دخلت كمادة متفاعلة في مراحل مختلفة أثناء سير التفاعل . مثل هذه المواد تسمى المواد الحفازة أو العوامل المساعدة .

نستعمل المواد الحفازة كثيراً في التفاعلات على مستوى المعامل والمصانع كما أنَّ المركبات التي تسمى بالإنزيمات في داخل أجسام الكائنات الحية ما هي إلا عوامل حفازة للتفاعلات الحيوية داخل جسم الكائن الحي .
فمثلاً أكسدة السكر في المعمل عند درجة حرارة ٣٧°C لا تكاد تذكر ، بينما يتأكسد داخل جسم الإنسان بسرعة كبيرة بفضل وجود إنزيم السكريز :



كما أنَّ تحلُّ كلورات البوتاسيوم إلى أوكسجين وكلوريد البوتاسيوم يتم بسرعة كبيرة في حالة وجود قليل من أكسيد المنجنيز (IV) [ثانٍ أوكسيد المنجنيز] MnO_2 :



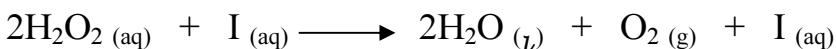
كما أن بداخل أمعاء الحيوانات آكلات الحشائش بكتيريا تفرز إنزيمات تساعد على تكسير روابط السليولوز .

هناك نوعان من الحفز :

١. الحفز المتجانس .
٢. الحفز غير المتجانس .

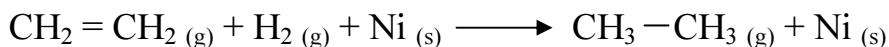
في الحفز المتجانس يكون العامل الحفاز في نفس حالة المواد المتفاعلة ، مثلاً يكون العامل الحفاز والمواد المتفاعلة كلها في الحالة الغازية . مثال لذلك استخدام أوكسيد النتروجين (II) (أوكسيد النتریک) لزيادة سرعة إنتاج حمض الكبريت (VI) في الصناعة :

$2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)} \longrightarrow 2\text{SO}_{3(g)} + \text{NO}_{(g)}$
حيث يتم تفاعل ثالث أوكسيد الكبريت في خطوة لاحقة مع الماء لتكوين حمض الكبريت (VI) (حمض الكبريتیک) ، أو استخدام أيونات اليودید (I^-) لحفز تفكك فوق أوكسيد الهیدروجين .



أما الحفز غير المتجانس فيكون العامل المحفز في حالة غير حالة المواد المتفاعلة ، مثلاً يكون العامل الحفاز صلباً ، والمواد المتفاعلة في الحالة الغازية . ففي تحضير حمض الكبريت (VI) يستخدم فلز البلاتين (Pt) في الحالة الصلبة كعامل حفاز :

$2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} + \text{Pt}_{(s)} \longrightarrow 2\text{SO}_{3(g)} + \text{Pt}_{(s)}$
مثال آخر : يستخدم فلز النيكل في هدرجة المركبات الهیدروکربونية غير المشبعة :



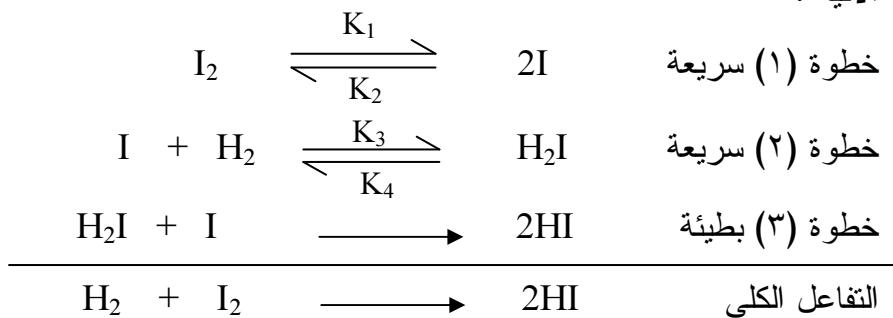
أحياناً يكتب العامل الحفاز فوق سهم المعادلة هكذا $\xrightarrow{\text{Pt}}$.
العامل الحفاز يزيد فقط من سرعة التفاعل وليس في استطاعته أن يمكن تفاعلاً من الحدوث إذا كان غير قابل للحدث ابتداءً - أي بدون عامل حفاز .
أحياناً يسمى العامل الحفاز بالعامل المساعد .

(٤-٣) آلية (ميكانيكية) التفاعل الكيميائي :

المعادلة الكيميائية هي عبارة عن تلخيص واختزال لكثير من العمليات التي تحدث فعلاً أثناء مرور التفاعل من المواد المتفاعلة وحتى تكوين المواد الناتجة .
كيف تكون المواد الناتجة ؟

عادة يمر التفاعل الكيميائي بمراحل وخطوات متتابعة يختلف عددها باختلاف التفاعلات الكيميائية ؛ كل مرحلة أو خطوة عبارة عن تفاعل كيميائي قائم بذاته وتكون نواتجه عبارة عن مركبات وسيطة لا تثبت أن تفاعل لتسقر أخيراً في شكل النواتج النهائية للتفاعل .

مثلاً تفاعل الهيدروجين مع اليود لتكوين يوديد الهيدروجين يمر بالخطوات الآتية :



يعتمد معدل التفاعل على أبطأ خطوة في الآلية ولذلك تسمى مثل هذه الخطوة بالخطوة المحددة لمعدل التفاعل مثل الخطوة (٣) في التفاعل أعلاه .

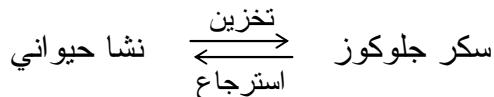
تصريرن (١-٣)

- ١) لماذا تزيد درجة الحرارة معدل التفاعل الكيميائي ؟
- ٢) لماذا يزيد معدل التفاعل بزيادة تركيز المادة ؟
- ٣) ماذا يحدث لمعدل التفاعل الكيميائي إذا أضفت ماءً للمحلول المائي للمواد المتفاعلة ؟
- ٤) أي التفاعلين الآتيين أسرع من الآخر ؟ ولماذا ؟
 - أ/ $H_2 + I_2$
 - ب/ $NaCl + AgNO_3$
- ٥) عرّف العامل الحفاز .

٢) الفصل الثاني مبادئ الاتزان الكيميائي (Principles of Chemical Equilibrium)

١-٦ مقدمة :

عند النظر إلى الكون وما به من أجسام سماوية من كواكب وأقمار ونجوم تلاحظ أنَّ كلاً منها يتحرك في فلك معين لا يخرج عنه ، فما سبب ذلك ؟ أنت تعلم أن كل جرم سماوي يتعرض لقوى جذب وطرد متضادة لكنها متساوية ومتوازنة ، وهذا يجعل هذه الأجسام في حالة اتزان حركي مستمر . وعند النظر إلى الأرض ترى كثيراً من الطواهير الدالة على الاتزان ، ومن هذه الطواهير دورات العناصر والمركبات في الطبيعة مثل دورة ثاني أوكسيد الكربون والماء والنتروجين . وعند النظر داخل أجسام الكائنات الحية ترى مفهوم الاتزان ممثلاً في نسبة السكر والأملاح في الدم ودرجة حرارة الجسم . فأنت تعلم أن نسبة السكر في الدم ثابتة عند حد معين يقع بين $٨٠ - ١٢٠$ مليجرام / ١٠٠ سم ٣ ، فإذا زادت عن ذلك يعمل الجسم على إنفاصها بسرعة ، وإذا نقصت عن ذلك يعمل الجسم على رفعها ، وذلك من خلال عمليتين متضادتين هما عملية تخزين واسترجاع السكر ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية :



ومن المعادلة تلاحظ أنَّ كلَّ نظام في حالة اتزان يكون له تفاعل ذو اتجاهين متعاكسين يشار لهما بـ **بسهمين متعاكسين** (\rightleftharpoons)

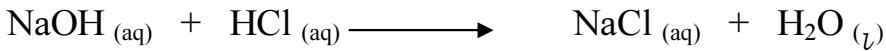
٢-٦) الاتزان الكيميائي :

عند النظر إلى التفاعلات الكيميائية يتadar إلى الذهن أن التفاعلات الكيميائية تسير في اتجاه واحد لتتوقف عند استهلاك المواد المتفاعلة (الاتجاه الأمامي) ، إلا أن معظم التفاعلات الكيميائية منعكسة ، إذ تسير في الاتجاه العكسي (اتجاه تحلل أو تفاعل نواتج التفاعل لتكون المواد المتفاعلة) ، وهذا يقود إلى حالة تعرف بالاتزان ، فما الاتزان ؟ وما خصائصه ؟ وما العوامل المؤثرة فيه ؟ وما تطبيقات الاتزان في حياتنا ؟

التفاعلات الكيميائية المنعكسة وغير المنعكسة :

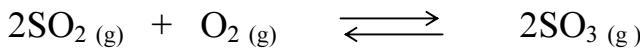
يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية من حيث اكمالها ووصولها إلى نهاية إلى نوعين هما :

(أ) تفاعلات تامة (غير منعكسة) : وهي تفاعلات تسير في اتجاه واحد تتحول فيه المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة . مثلاً :



وفيها يوضع سهم واحد (→) بين المتفاعلات والنواتج ، أو علامة (=) .

(ب) تفاعلات غير تامة (منعكسة) وهي تفاعلات تسير في اتجاهين متضادين (الأمامي والعكسي) ولا تتحول فيها المواد المتفاعلة تحولاً تاماً إلى مواد ناتجة ، لكنها بعد فترة معينة تصل إلى حالة اتزان بين المتفاعلات والنواتج ، حيث توجد المتفاعلات والنواتج في حيز التفاعل جنباً إلى جنب وباستمرار . ومن أمثلة هذه التفاعلات :



ولفهم حالة الاتزان قم بالنشاط التالي :

نشاط (١-٢) :

١) أضف قليلاً من بلورات KMnO_4 الصلبة البنفسجين إلى قليل من الماء في زجاجة ساعة .

تلاحظ أن الملح ذاب واكتسب الجزء المحيط به لوناً بنفسجياً ، وبعد قليل ينتشر اللون في جميع أجزاء الماء .

٢) أضف مزيداً من KMnO_4 الصلبة . تلاحظ ازدياد اللون البنفسجي في محلول حتى يصل حدًا لا يستطيع فيه الماء أن يزيّب مزيداً من KMnO_4 ، وأي إضافة جديدة من البرمنجنات لا تذوب وإنما تترسب في زجاجة الساعة .

من النشاط (١-٢) يبدو أن النظام قد وصل إلى حالة سكون وأصبحت تراكيز المواد ثابتة ، وعندها نقول أن النظام في حالة اتزان . والاتزان هنا حالة

تشمل تغيرات طبيعية أو كيميائية منعكسة تحدث في اتجاهين لكن ماذا حدث في محلول برمجيات البوتاسيوم ؟

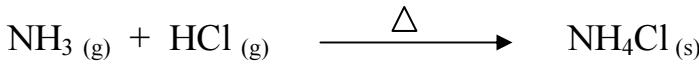
الذي حدث أن جزيئات البرمجيات الصلبة تذوب في الماء وفي نفس الوقت تترسب بعض جزيئات البرمجيات الذائبة في محلول لتكون جزيئات برمجيات صلبة . وتنتمي العمليتان (الذوبان والترسيب) في نفس الوقت وبنفس السرعة عند حالة الاتزان ، ويبدو للناظر كأن شيئاً لم يتغير وعلى ذلك يمكن النظر للنظام المتزن كالتالي :

النظام المتزن : نظام ساكن على المستوى المرئي وديناميكي (حركي) على المستوى غير المرئي .

وجد أنه في أي تفاعل كيميائي منعكس تتساوي سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل العكسي ، وتبين تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ، وبطبيعة التفاعل في حالة اتزان طالما كانت جميع المتفاعلات والنواتج موجودة في حيز التفاعل عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة ، وقد يصل التفاعل حالة الاتزان بسرعة أو ببطء . لتوضيح حالة الاتزان في تفاعل كيميائي نأخذ حالة تسخين كلوريد الأمونيوم في أنبوبة اختبار ، فتلاحظ أن كلوريد الأمونيوم قد تحول إلى غاز نشادر وغاز كلوريد الهيدروجين وفقاً للمعادلة :

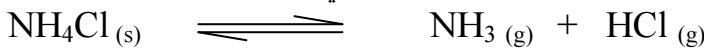


وهنا لم يصل التفاعل لحالة اتزان لأن الغازات تتسرّب من أنبوبة الاختبار . لكن نحن نعلم أن النشادر يتفاعل مع كلوريد الهيدروجين وفقاً للمعادلة :

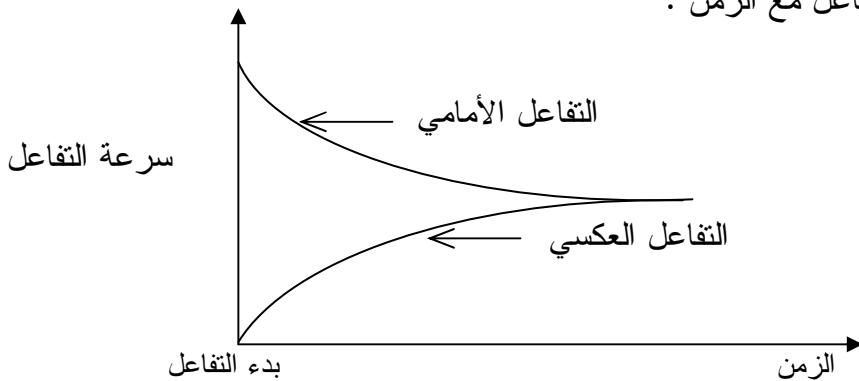


ماذا يحدث إذا سخن كلوريد الأمونيوم في أنبوبة مغلقة ؟ إن ما يحدث هو :

١. يتحلل كلوريد الأمونيوم إلى غازي NH_3 و HCl .
٢. عندما تكون كميات مناسبة من غازي NH_3 و HCl يتفاعلاً ويكونا NH_4Cl ويستمر التفاعل الأمامي والعكسي إلى أن تتساوى سرعتهما .
٣. عند تساوي سرعة التفاعلين لا يطرأ أي تغيير على كميات المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل ، وعندها نقول أن التفاعل قد وصل إلى حالة اتزان ، ويمكن وبالتالي التعبير عن حالة الاتزان كالتالي :



ويمكن التعبير عن حالة الاتزان بالشكل (١-٢) الذي يوضح التغير في سرعة التفاعل مع الزمن .



الشكل (١-٢) : التغير في سرعة التفاعل مع الزمن .

انظر إلى الشكل (١-٢) ، ما العلاقة بين سرعتي التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي ؟

١. في البداية تكون سرعة التفاعل الأمامي كبيرة وسرعة التفاعل العكسي تساوي صفرأ .
٢. مع مرور الزمن تتناقص سرعة التفاعل الأمامي وتتزايـد سرعة التفاعل العكسي (بسبب التزايد التدريجي في تركيز المواد الناتجة من التفاعل) .
٣. عندما تتساوى سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل العكسي يصل التفاعل إلى حالة الاتزان .

لكن هل يتوقف التفاعل عندما يصل إلى حالة الاتزان ؟

أكدت التجارب أن التفاعل بين المواد يكون مستمراً ، وما يحدث أن سرعتي التفاعل الأمامي والعكسي تتساوبان ، لذا يبدو التفاعل ساكناً . فمثلاً عند تحلل كربونات الكالسيوم حرارياً في وعاء مغلق يصل التفاعل إلى حالة اتزان يعبر عنها بالمعادلة :



١. عند إضافة CaCO_3 يحتوي على ذرات كربون مشع Ca^{*}CO_3 يلاحظ بعد فترة من الزمن أن ذرات الكربون المشع لا توجد فقط في CaCO_3 بل توجد في جزيئات CO_2 أيضاً مما يدل على أنه يتحلل في الاتجاه الأمامي .
٢. وعند إضافة غاز ثاني أوكسيد الكربون يحتوي على كربون مشع CO_2^{*} إلى التفاعل المتزن نلاحظ بعد فترة أن كربونات الكالسيوم تحتوي هي الأخرى على كربون مشع CaCO_3^{*} مما يدل على استمرار التفاعل في الاتجاه العكسي.

ما نقدم يوصف الاتزان بأنه ديناميكي ؛ لأن التفاعل لا يتوقف عند الاتزان بل يستمر في الاتجاهين الأمامي والعكسي ، وتنبئ تراكيز مكونات التفاعل ثابتة لا تتغير مع الزمن ، لأن سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل العكسي .

(٣-٢) العوامل المؤثرة على حالة الاتزان :

لكي يصل التفاعل إلى حالة الاتزان لا بد من أن تتساوى سرعات التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي . فما العوامل التي تؤثر على حالة الاتزان ؟
وجد أن العوامل مثل درجة الحرارة ، وتركيز المواد المتفاعلة ، والضغط يؤثر على الاتزان وذلك بتأثيرها على المواد المتفاعلة . مما يتربّط عليه أن ينزاح الاتزان إلى اليمين (مع التفاعل الأمامي) أو إلى اليسار (مع التفاعل العكسي) .
استطاع العالم لوشاتيليه (١٨٨٤م) دراسة التفاعلات الكيميائية عند حالة الاتزان ودرس التغيرات الطبيعية التي تحدث لحالة الاتزان تحت ظروف طبيعية مختلفة. وتوصل إلى قاعدة أو مبدأ عام ، تسمى قاعدة لي شاتيليه والتي تنص على:

إذا حدث تغيير في أحد العوامل المؤثرة في الاتزان " درجة الحرارة ، التركيز ، الضغط " فإن الاتزان يعدل موضعه بحيث يقلل من تأثير هذا التغيير إلى أقصى درجة ممكنة .

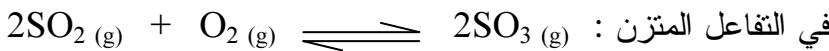
تأثير تغيير التركيز :

سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة ، فإذا زاد تركيزها فإن الاتزان ينزاح في اتجاه تكوين المواد الناتجة (التفاعل الأمامي) .
سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع تركيز المواد الناتجة فإذا زاد تركيزها فإن الاتزان ينزاح في اتجاه تكوين المتفاعلات (التفاعل الطردي) .
أي أن الاتزان يتغير موضعه نحو اليمين عند زيادة تركيز المواد المتفاعلة ويتغير موضعه نحو اليسار عند زيادة تركيز المواد الناتجة من التفاعل .

زيادة تركيز أحد المتفاعلات تزيح التوازن من اليسار إلى اليمين .
زيادة تركيز أحد النواتج تزيح التوازن من اليمين إلى اليسار .

- نقص تركيز أحد المتفاعلات يزيح التوازن من اليمين إلى اليسار
(التفاعل العكسي) .
- نقص تركيز أحد النواتج يزيح التوازن من اليسار إلى اليمين
(التفاعل الأمامي) .

تدريب :

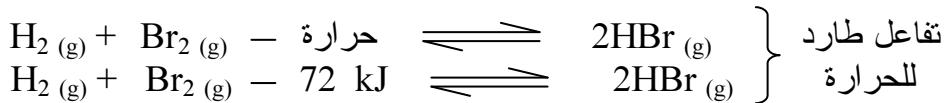
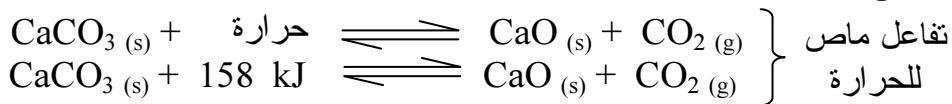


ما أثر كل من التغيرات التالية في تركيز SO_3 عند الاتزان ؟

- (١) زيادة تركيز SO_2 .
- (٢) نقص تركيز SO_2 .
- (٣) نقص تركيز SO_3 .

تأثير تغيير درجة الحرارة :

التفاعلات الكيميائية إما طاردة وإما ماصة للحرارة . عند كتابة تفاعل كيميائي ماص للحرارة تظهر الحرارة الممتصة إلى جانب المواد المتفاعلة ، وعند كتابة التفاعل الطارد للحرارة تظهر الحرارة المنطقة إلى جانب المواد الناتجة من التفاعل . مثلاً التفاعلات :



لكن ما أثر تغيير درجة الحرارة على حالة الاتزان في التفاعل الكيميائي ؟

في التفاعل الماص للحرارة التالي :



- ١) التفاعل في الاتجاه الأمامي يمتص الحرارة لكي يتم اتحاد C و S لتكوين CS_2 .

- . ٢) التفاعل في الاتجاه العكسي يطلق حرارة عند تفكك CS_2 لتكوين S و C .
- ٣) عند رفع درجة الحرارة يميل موضع الاتزان نحو الجهة التي تمتضى الحرارة المعطاة ، أي جهة اتحاد بعض جزيئات C و S لتكوين CS_2 (ينزاح الاتزان ناحية اليمين) وبالتالي ينقص تركيز كل من C و S ويزيد تركيز CS_2 .

ماذا يحدث إذا خفضت درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة ؟

عند دراسة التفاعل الطارد للحرارة :



تلاحظ أن :

- ١) التفاعل الأمامي يطرد الحرارة لكي يتحد Cl_2 و H_2 ليكونا HCl .
- ٢) التفاعل العكسي يتمتص الحرارة لكي يتفكك HCl ليعطي Cl_2 و H_2 .
- ٣) عند رفع درجة الحرارة يميل موضع الاتزان إلى الجهة التي تمتضى الحرارة المعطاة اي جهة تفكك HCl ليعطي Cl_2 و H_2 (ينزاح الاتزان ناحية اليسار) وبالتالي ينقص تركيز HCl ويزداد تركيز كل من Cl_2 و H_2 .

ماذا يحدث عند خفض درجة حرارة تفاعل طارد للحرارة ؟

نشاط (٢-٢) :

انقل الجدول التالي في كراستك واملا الفراغات فيه :

اتجاه الاتزان	التغير في درجة الحرارة	نوع التفاعل
.....	زيادة	ماص للحرارة
.....	نقصان	
.....	زيادة	طارد للحرارة
.....	نقصان	

تأثير الضغط :

أثر الضغط في حالة الاتزان يكون أكثر وضوحاً في التفاعلات في الحالة الغازية منه في التفاعلات التي تتم في الحالة السائلة أو الصلبة ، وذلك لأن أحجام السوائل والمواد الصلبة لا تتأثر كثيراً بالتغييرات الكبيرة في الضغط .

تأثير العوامل المساعدة على حالة الاتزان :

عند إضافة عامل مساعد لتفاعل في حالة اتزان فإن سرعة التفاعل تزداد في الاتجاهين الأمامي والعكسي بالمقدار نفسه ، لذا لا تتأثر حالة الاتزان بوجود العامل المساعد ، لكن تزداد سرعة وصول التفاعل إلى حالة الاتزان .

(٤-٢) تطبيقات على عملية الاتزان :

تم الاستفادة من العوامل المؤثرة في الاتزان في كثير من التطبيقات الصناعية مثل معالجة التلوث في الهواء الجوي وصناعة النشادر بطريقة هابر - بوش .

صناعة النشادر بطريقة هابر - بوش :

يدخل النشادر في صناعة الأسمدة النتروجينية ، وفي الصناعة يحضر النشادر من النتروجين والهيدروجين وفقاً للمعادلة :



والمصانع تهتم بالظروف الملائمة لإنتاج النشادر تجارياً بحيث تكون تكلفة الإنتاج أقل . عند النظر لمعادلة التفاعل تلاحظ أن إنتاج النشادر يتم بإزاحة الاتزان إلى جهة اليمين ، فما هي الظروف المناسبة لذلك ؟

- ١) التفاعل طارد للحرارة ، لذا خفض درجة الحرارة يقود إلى إنتاج المزيد من النشادر .
- ٢) تلاحظ أن التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة يكون بطئاً ويأخذ زمناً أطول .
- ٣) حلت هذه المشكلة باستخدام عامل مساعد هو Fe_3O_4 .
- ٤) العامل المساعد يزيد سرعة الوصول لحالة الاتزان ، لكنه يزيد التفاعل في الاتجاهين الأمامي والعكسي وبذل نقل كمية NH_3 المنتجة ، فما الحل ؟

٥) زيادة الضغط تعمل على إزاحة الاتزان نحو اليمين (تكوين النشادر) ، كما أن سحب النشادر المتكون (تقليل تركيز النشادر) يعمل على إزاحة الاتزان نحو اليمين .

مما سبق ، ما الظروف المناسبة لزيادة إنتاج النشادر من H_2 و N_2 ؟

الظروف المناسبة لصناعة النشادر هي :

- ١) ضغط جوي مقداره ٧٠٠ - ١٠٠٠ جو .
- ٢) درجة حرارة ٤٥٠ - ٥٥٠ م .
- ٣) إضافة عامل مساعد هو Fe_3O_4 لزيادة سرعة الإنتاج .
- ٤) تبريد النشادر المتكون بعد سحبه من وسط التفاعل وتحويله إلى سائل ثم إعادة N_2 و H_2 غير المتفاعلين إلى وسط التفاعل ليتفاعلعاً مرة أخرى .

تمرين (١-٢)

١) في الاتزان التالي :



ما أثر كل من التغيرات الآتية في تركيز PCl_5 عند :

- (أ) إضافة PCl_3 .
- (ب) سحب Cl_2 من وعاء التفاعل .
- (ج) زيادة الضغط الواقع (نقص حجم وعاء التفاعل) .
- (د) رفع درجة الحرارة .
- (هـ) إضافة عامل مساعد .

٢) في الاتزان التالي :



ما أثر كل من التغيرات الآتية في تركيز CS_2 عند :

- (أ) إضافة S ؟
- (ب) سحب CS_2 من الوعاء ؟
- (ج) زيادة الضغط ؟
- (د) إضافة عامل مساعد ؟
- (هـ) خفض درجة الحرارة .

٣) ما الظروف المناسبة لتحضير النشادر من N_2 و H_2 صناعياً ؟

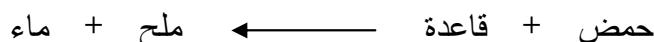
(٤) الفصل الرابع

الأحماض والقواعد (Acids and Bases)

(١-٤) مقدمة :

لم تكن لدى الكيميائيين الأوائل فكرة واضحة عن بنية (تركيب) المواد لذا كان تصنيفهم لها تبعاً لصفاتها الفيزيائية والكيميائية . وأوضح الأمثلة لذلك تعريفهم للحموض والقواعد . فقد عرف الكيميائيون الأوائل أن لعصير الليمون وللخل طعمًا حامضياً . كما لاحظوا أن هذه المواد تغير لون بعض الأصبغة الطبيعية . فعصير الليمون يغير اللون المعهود للشاي إلى الأصفر ، وكذلك يفعل الخل . كذلك لاحظوا أنه عندما يضاف الخل إلى فلز كالمنجنيزيوم ينطلق غاز الهيدروجين . لذلك أطلق الكيميائيون الأوائل اسم الأحماض على المواد التي تتميز بالطعم الحامضي ، وتغيير لون عباد الشمس إلى الأحمر ، والتفاعل مع بعض الفلزات مطلقة غاز الهيدروجين .

بالمقابل أطلق الكيميائيون الأوائل اسم قواعد على المواد التي تتميز بالطعم المر والمممس اللزج والتي تغير لون عباد الشمس إلى الأزرق . وقد عُرف منذ وقت طويٍ أن الأحماض تتفاعل مع القواعد معطية ملحاً وماء :

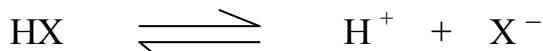


ولتعريف الحمض والقاعدة طرحت على فترات زمنية متتابعة آراء مختلفة لعدد من العلماء ، منهم العالم الفرنسي لافوزرييه (Lavioser) الذي عَرَفَ الحمض بأنه مادة يدخل في تركيبها الأوكسجين . ومن هنا جاءت تسمية الأوكسجين بذلك الاسم والذي يعني مولد الحمض (Oxy-gen) . إلا أن مجموعة من العلماء رأوا أن ينسبوا الصفة الحمضية إلى وجود الهيدروجين في تركيب الحمض . وكان العالم السويدي آرهينيوس أول من اقترح أن الصفات الحمضية تعود إلى ذرة الهيدروجين التي يحويها الحمض . وخلال تطور الكيمياء وضعت عدة نظريات لتفسير السلوك الحمضي أو القاعدي لمادة ما . وسنستعرض هذه النظريات فيما يلي :

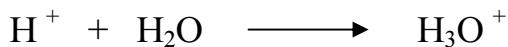
(٢-٤) الحمض والقاعدة وفقاً لنظرية آرهينيوس :

عرف العالم السويدي آرهينيوس الحمض بأنه :

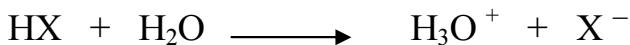
مادة صيغتها (HX) تتآكل أو تتفكك في الماء معطية أيونات هيدروجين موجبة (H^+) .



وفي الواقع فإن أيونات (H^+) قليلة الثبات إذ لا تثبت أن ترتبط بجزئيات الماء مكونة تجمعات على هيئة (H_3O^+) ، المعروف بأيون الهيدرونيوم : (Hydronium)



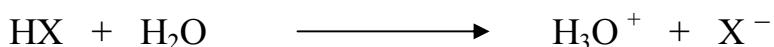
أي إن تأين (HX) في الماء يمكن إجماله في التفاعل :



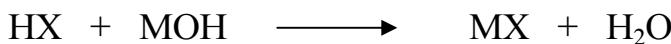
كما عرف آرهينيوس القاعدة بأنها :

مادة صيغتها العامة (MOH) تتأين في الماء معطية أيونات هيدروكسيد (OH^-) .

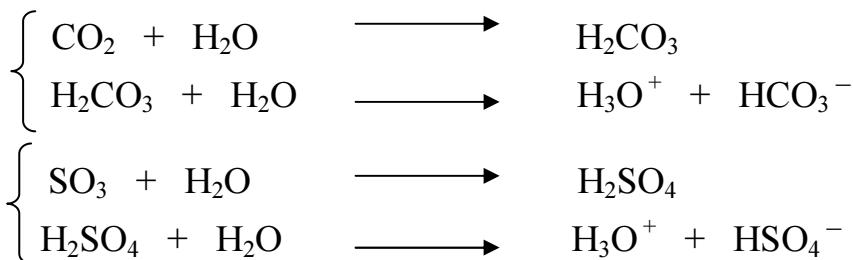
وعند تفاعل حمض مع قاعدة يتحد أيون الهيدروجين مع أيون الهيدروكسيد ويكون بذلك ملح وماء :



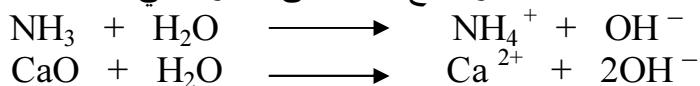
أي يمكن تلخيص التفاعل :



من الجدير باللحظة هنا أن بعض المواد لا يدخل في تركيبها الهيدروجين ولكنها تسلك في الماء سلوك الحمض ومثال ذلك أكسيد اللافزات مثل CO_2 ، SO_3 . تتفاعل هذه المواد مع الماء لتعطي حموضاً تأين بدورها منتجة أيونات هيدروجين موجبة .



وبال مقابل ، فإن بعض المواد لا تحتوي في تركيبها على مجموعة هيدروكسيد ولكنها تسلك في الماء سلوك القواعد . ومثال ذلك الأمونيا وبعض الأكسيد الفلزية . تتفاعل هذه المواد مع الماء على النحو الآتي :



لاقت نظرية أر هيبيوس اعترافات عديدة منها :

(١) تعرف هذه النظرية الحموض والقواعد على أساس المحاليل المائية وليس على أساس المواد ذاتها ، فحمض الهيدروكلوريك (HCl) مثلاً لا يمكن اعتباره حمضاً إلا عندما ينحل (ينذوب) في الماء ، بينما لا يمكن اعتباره كذلك في مذيب آخر كالبنزين ؛ لأنه في هذه الحالة لا يتآين وبالتالي لا يعطي أيونات (H⁺) . كذلك لا يعتبر (HCl) حمضاً إذا كان في الحالة الغازية لذات السبب.

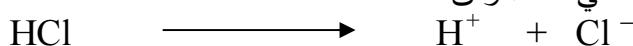
(٢) حسب هذه النظرية لا بد من إيجاد بعض التفسيرات النظرية لتعليل الخواص القاعدية لمحلول غاز الأمونيا في الماء . فيجب ، حسب هذه النظرية ، أن يتفاعل غاز الأمونيا مع الماء لإعطاء هيدروكسيد الامونيوم الذي يتآين بدوره ليعطي أيونات الهيدروكسيد حسب المعادلة :



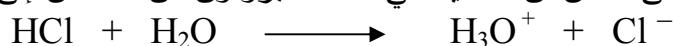
(٣) تؤكد هذه النظرية ، لتعليل الصفة الحمضية ، على ضرورة وجود أيونات الهيدروجين في المحاليل المائية . ولذلك لا يمكن استخدامها في مذيبات غير الماء لتفسير الصفات الحمضية .

(٤) في الواقع لا توجد أيونات الهيدروجين (H⁺) في محلول المائي بشكل مستقل ، بل توجد بشكل أيونات هيدروجين مميحة (H₃O⁺) كما أسلفنا .

وعلى هذا الأساس إذا كان أيون الهيدروجين الموجب (H⁺) (البروتون) يوجد في الماء على هيئة (H₃O⁺) فإنه من الأفضل ألا ننظر إلى تفكك (HCl) مثلاً في الماء وفق المعادلة :



بل على أساس أن العملية هي انتقال للبروتون من الحمض إلى الماء :



وعلى هذا الأساس فإن الحمض ليس بالضرورة مادة تفكك معطية بروتونا بل بالأحرى مادة قادرة على إعطاء أو منح البروتون إلى جزئ آخر . وسيكون هذا التفسير بالغ الأهمية في النظرية التي جاءت بعد مفهوم آر هيبيوس كما سيتضح فيما بعد .

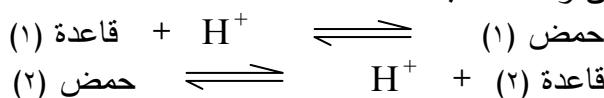
ورغم كل الاعتراضات المذكورة فقد أدت هذه النظرية ، ولا تزال ، دوراً أساسياً في تفسير السلوك الحمضي لأهم الموضع المعروفة وذلك نظراً لسهولتها ، ولأن الماء هو الوسط الذي تتم فيه معظم التفاعلات الكيميائية .

(٤-٤) نظرية برونسن - لوري (Bronsted-Lowry theory) :

بالرغم من سهولة مفهوم آرهينيوس بالنسبة للموضع والقواعد إلا أنه سرعان ما ظهرت عدة اعتراضات ضده كما سبقت الإشارة لذلك . نتيجة لهذه الاعتراضات تقدم العالمان : برونسن الدنماركي ولوري الانجليزي عام ١٩٢٣ م مستقلين عن بعضهما بنظرية جديدة حول الموضع والقواعد أكثر شمولاً من تعريف آرهينيوس . وتنص هذه النظرية على أن :

الحمض هو كل مادة تميل لفقد بروتون أو أكثر ، وأن القاعدة هي كل مادة تميل لأخذ بروتون أو أكثر .

وهكذا نجد أن تفاعل حمض وقاعدة ، وفقاً لهذا المفهوم ، يعطي حمضاً وقاعدة جديدين وذلك حسب العلاقة :

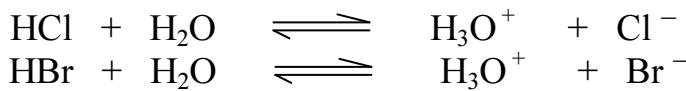
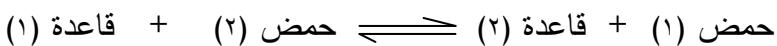


وبجمعهما نجد أن : حمض (١) + قاعدة (٢) \rightleftharpoons قاعدة (١) + حمض (٢)

تسمى هذه القواعد والموضع الأزواج المترافق ، فالحمض (١) حمض م Rafiq للقاعدة (١) وكذلك الحمض (٢) والقاعدة (٢) .

لتوضيح ذلك انظر إلى المثالين التاليين :

يمكن اعتبار كلوريد الهيدروجين (HCl) وبروميد الهيدروجين (HBr) حمضين عند إذابتهما في الماء . ويمكن اعتبار الماء هنا قاعدة إذ أن كلاً من (HCl) و (HBr) يمنح بروتوناً للماء حيث يكون الماء مع البروتون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) ويكون الأيون (Cl^-) هو القاعدة المرافق للحمض (HCl)، والأيون (Br^-) هو القاعدة المرافق للحمض (HBr) . أما أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) فهو الحمض المرافق للقاعدة (H_2O) في الحالتين :

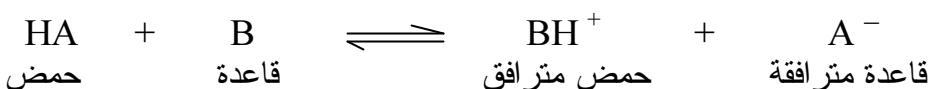
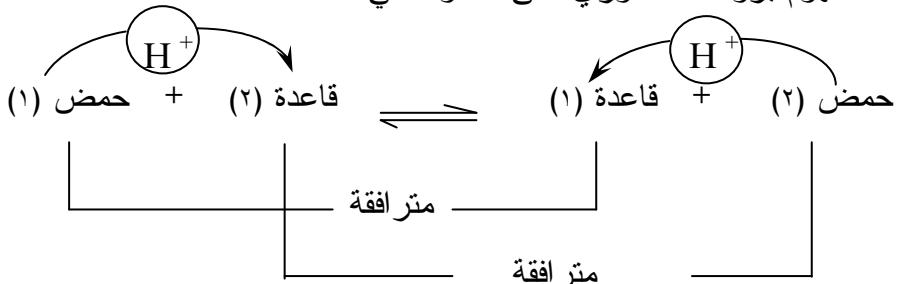


يتضح من المثالين السابقين أن تفاعلات الحمض مع القواعد في نظرية برونستد - لوري تمثل انتقال بروتون (H^+) من الحمض إلى القاعدة ، ويتصفح وبالتالي أن الحمض لا يكون حمضاً إلا في وجود قاعدة يمنحها البروتون ، وأن القاعدة لا تكون قاعدة إلا في وجود حمض تستقبل منه البروتون .

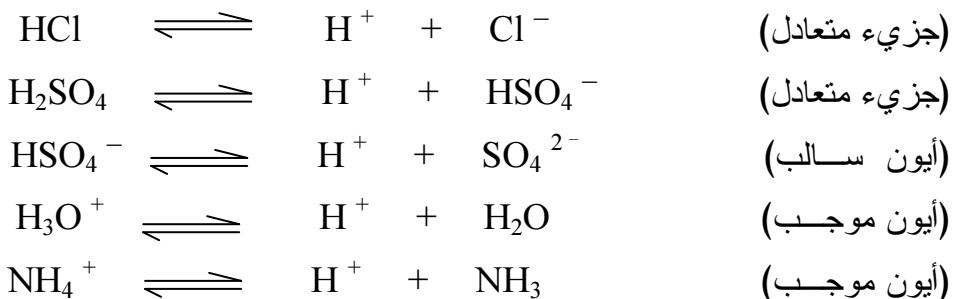
هناك ملاحظة أخرى لا بد من ذكرها وهي أن الحمض (HCl) عندما يتخلّى عن بروتونه ويعطيه للماء يتكون بالمقابل أيون الهيدرونيوم الموجب (H_3O^+) وأيون (Cl^-). وهذا الأخير أي (Cl^-) يمكنه أن يأخذ بروتوناً ويتفاعل معه بصورة عكسية ليعطي (HCl) مرة ثانية . وبمقارنة الحمض (HCl) والقاعدة (Cl^-) يتضح أن الاختلاف بينهما من الناحية التركيبية يمثله بروتون (H^+) فقط . وقد تم الاصطلاح على تسمية المواد التي هذا شأنها ولا تختلف فيما بينها إلا في بروتون واحد فقط اسم الحمض والقواعد المترافقه .

وعلى هذا الأساس يعتبر (HCl) حمضاً وأيون الكلوريد السالب (Cl^-) قاعدة مترافقه له في المثال الأول . ويعتبر (HBr) حمضاً وأيون البروميد السالب (Br^-) قاعدة مترافقه له في المثال الثاني . وفي المثالين يعتبر الماء (H_2O) قاعدة وأيون الهيدرونيوم (H_3O^+) حمضاً مترافقاً للماء .

ما سبق ذكره يتضح أنه من الممكن تمثيل تفاعلات الحمض مع القواعد تبعاً لمفهوم برونستد - لوري على النحو الآتي :

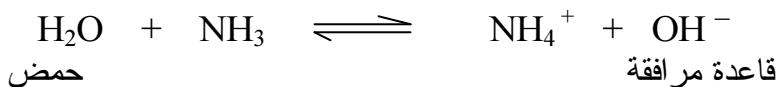


و هكذا فإنـه وفقاً لنظرية برونستـ - لوري ، قد يكون الحمض جزيئاً متعادلاً أو أيوناً سالباً أو أيوناً موجباً :

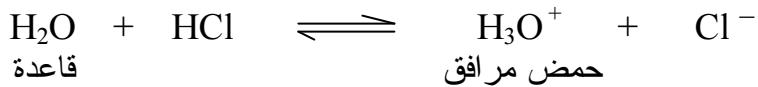


وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار جميع الأيونات السالبة قواعد لأنها جميعاً قابلة لأخذ بروتون والارتباط به . وكلما كانت قابلية اتحاد الأيون السالب مع البروتون قوية كانت القاعدة أقوى . فأيون الهيدروكسيد (OH⁻) قاعدة قوية بينما أيون الكلوريد قاعدة ضعيفة .

وبتبعـ لهـذه الطـرـيقـةـ يـمـكـنـ اـعـتـبـارـ المـاءـ قـاعـدـةـ وـحـمـضـاـ .ـ فـعـنـدـمـاـ يـنـفـاعـلـ مـعـ مـادـةـ لـهـاـ قـابـلـيـةـ أـعـلـىـ مـنـهـ لـأـخـذـ بـرـوتـونـ يـكـونـ حـمـضـاـ وـتـكـونـ قـاعـدـةـ المـرـافـقـةـ أـيـونـ الـهـيـدـرـوكـسـيـدـ كـمـاـ فـيـ تـفـاعـلـهـ مـعـ الـأـمـوـنـيـاـ :



وعندـماـ يـنـفـاعـلـ مـعـ مـادـةـ لـهـاـ قـابـلـيـةـ أـعـلـىـ مـنـهـ لـمـنـحـ بـرـوتـونـ يـكـونـ قـاعـدـةـ وـيـكـونـ حـمـضـهـ المـرـافـقـةـ أـيـونـ الـهـيـدـرـونـيـوـمـ كـمـاـ فـيـ تـفـاعـلـهـ مـعـ كـلـورـيدـ الـهـيـدـرـوجـينـ :

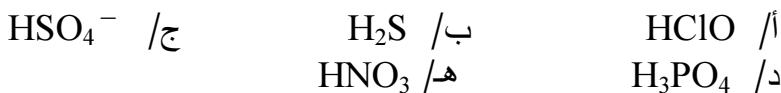


إن مفهوم برونستـ - لوري ، كما رأينا - أكثر شمولاً من مفهوم آرهينيوس ، فهو يعرف الحموض والقواعد باعتبار المادة نفسها وليس باعتبار تأثيرها في المحاليل المائية . ولهذا لا نجد ضرورة خاصة هنا لحدوث التأين في الماء كي نفسـرـ الصـفـةـ الـحـمـضـيـةـ أـوـ الـقـاعـدـيـةـ .ـ وبـمـعـنـىـ آخرـ فإنـ هـذـهـ النـظـرـيـةـ لاـ تـقـصـرـ السـلـوكـ الـحـمـضـ -ـ قـاعـديـ علىـ أيـ مـذـيبـ مـعـينـ .ـ

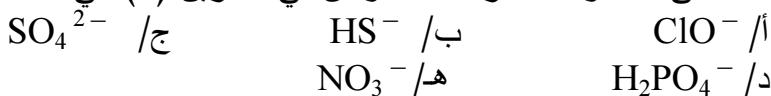
ورغم كل هذه الميزات فإن نظرية برونستـ - لوري تعانـيـ منـ "ـ عـقدـةـ "ـ البروتونـ ،ـ فـهيـ تـعـرـفـ صـفـةـ الـحـمـضـ -ـ قـاعـدـيـةـ اـعـتمـادـاـ عـلـىـ الـبـرـوتـونـ :ـ منـهـ

أو أخذه . صحيح أن معظم التفاعلات الحمض - قاعدية تتميز بانتقال بروتون من مادة إلى أخرى ، ولكن ثمة تفاعلات من هذا النوع (حمض - قاعدية) ، كما سترى لاحقاً ، لا تتضمن انتقال أية بروتونات . وبمعنى آخر فإن نظرية برونستد لوري لا تشمل بشكل كاف ومرض تفاعلات الحمض - قاعدة التي لا تتضمن انتقالاً للبروتونات .

مثال (١-٤) :
اذكر القواعد المرافقية لكل من :



الحل : نحصل على القاعدة المرافقية دائماً بنزع H⁺ واحد من الجزيء أو الأيون المعطى ، فالقواعد المرافقية للمحوض في التمرين (١) هي :



مثال (٢-٤) :

اكتب صيغة الحمض المترافق لكل من قواعد برونستد الآتية :

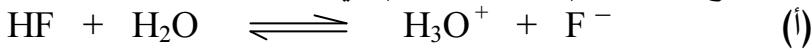


الحل : لإيجاد الحمض المترافق نضيف H⁺ إلى صيغة القاعدة المعطاة . فالمحوض المرافق للقواعد الواردة في التمرين (٢) هي :



مثال (٣-٤) :

بيان الأزواج المترافق (حمض - قاعدة) في كل من التفاعلات الآتية :



الحل : إن الحمض والقاعدة في الزوج المترافق ، تختلفان عن بعضهما بأيون H⁺ واحد فقط . وعلى هذا :

في (أ) HF و F⁻ زوجان مترافقان (F⁻ قاعدة و HF حمض) .
و H₃O⁺ و H₂O زوجان مترافقان (H₂O قاعدة و H₃O⁺ حمض) .

في (ب) CH_3COO^- و CH_3COOH زوجان مترافقان (قاعدة و CH_3COOH حمض) .

في (ج) CH_3COOH و CH_3COO^- زوجان مترافقان (H_3O^+ حمض و H_2O قاعدة) .

HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} زوجان مترافقان (H_3O^+ قاعدة و CH_3COO^- حمض) .

(٤-٤) نظرية لويس :

اقترح لويس (G. N. Lewis) عام ١٩٢٣ م مفهوماً جديداً للحموض والقواعد يعتمد على النظرية الالكترونية للتكافؤ . وتوضح هذه النظرية مفهوم الحمض والقاعدة ليس على أساس التفاعلات الأيونية (كما في مفهوم آرهينيوس) ، وليس على أساس انتقال البروتون (كما في مفهوم برونستد - لوري) ، بل على أساس تشكيل (تكوين) الرابطة . فالقاعدة في مفهوم لويس هي :

المادة التي تستطيع أن تعطي زوجاً من الالكترونات تكون بهما رابطة تساندية .

أما الحمض فهو :

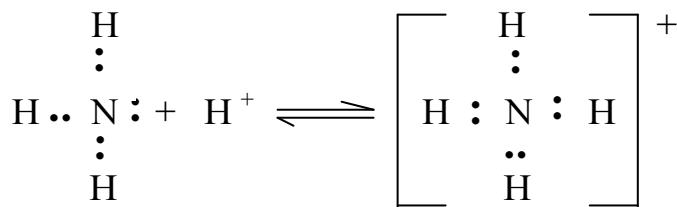
المادة التي تقبل زوجاً من الالكترونات .

وهكذا تكون عملية التعادل في هذا المفهوم هي :

العملية التي تقود إلى نشوء رابطة تساندية بين الدائئق المانحة للإلكترونات والدائئق الآخذة للألكترونات .

والمواد التي تعتبر قواعد حسب مفهوم لويس هي المواد نفسها التي تعتبر قواعد حسب مفهوم برونستد - لوري ، لأن كل جزيء أو أيون يقبل بروتونات (قاعدة حسب مفهوم برونستد - لوري) يفعل ذلك ، لأن لديه زوجاً غير مشارك من الالكترونات (وهو مفهوم القاعدة لدى لويس) .

فجزيء الأمونيا يقبل البروتون وفق مفهوم برونستد - لوري ، ويمنح زوجاً من الألكترونات وفق مفهوم لويس ، وفي كلا المفهومين فالأمونيا قاعدة :



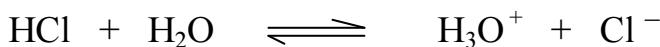
مع تعدد التعريفات للحموض والقواعد قد تتتساعل عن أي التعريفات أفضل ؟ وفي الواقع فإن الإجابة عن مثل هذا التساؤل يلزمها نوع من التحفظ ، وإن ذلك التساؤل أشبه بالتساؤلات عن الأفضلية للسكنين والمنشار والمقص كأدوات قطع ، فلا أحد منها يفضل الآخر ، وكل منها مجاله الخاص الذي يستخدم فيه . ولكن بغض المقارنة فقط يمكن القول أن تعريف لويس تعريف عام وشامل يمكن تطبيقه على جميع المواد على العكس من تعريف برونستد - لوري الذي يقصر استخدامه على المركبات التي بإمكانها تبادل البروتونات فيما بينها ، أما تعريف لويس فيختص تطبيقه على المحاليل المائية فقط .

نختتم هذا الموضوع بالقول أن تطور مفهوم الحمض - قاعدة يقدم مثلاً حيّاً عن كيفية تقديم الفهم الكيميائي مع الزمن . فالتطور هنا كان من المحدد إلى العام . فحسب مفهوم آر هيبيوس يكون الحمض مصدراً لأيونات (H^+) والقاعدة مصدراً لأيونات (OH^-) . أما في نظرية برونستد - لوري فالحمض مانح للبروتون والقاعدة مستقبلة له . وأخيراً فإن الحمض في مفهوم لويس هو المادة المستقبلة للزوج الإلكتروني ، في عملية تشكيل الرابطة التساندية . وهكذا فإن تعريف برونستد - لوري يشمل كل حموض آر هيبيوس وأكثر ، كما أن تعريف لويس يشمل كل حموض برونستد - لوري وأكثر .

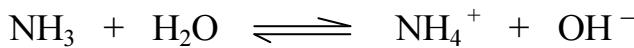
من المقبول عموماً أن توسيع أي مفهوم علمي معين بحيث يصبح أكثر شمولية يمثل تقدماً في الفكر العلمي .

(٤-٥) المواد المتعددة أو المذنبة :

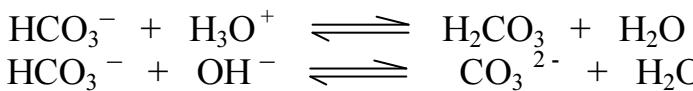
رأينا فيما سبق أن الماء يمكن أن يؤدي دور قاعدة وفق نظرية برونستد - لوري :



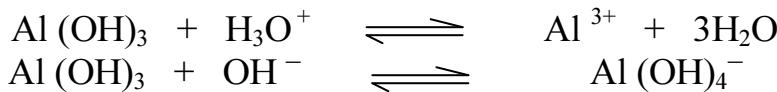
كما يمكن أن يؤدي دور حمض :



وكذلك الأمر بالنسبة لـأيون HCO_3^- :



ويلاحظ نفس الأمر بالنسبة لهيدروكسيد الألومنيوم :



تدعى مثل هذه المواد التي يمكن أن تتصرف كحمض أو كقاعدة ، تبعاً للمادة الأخرى المتفاعلة معها ، مواد متعددة او مذنبة (Amphoteric) لأن سلوكها يتوقف على الوسط الذي توجد فيه . فإن وجدت مع حمض قوي تصرفت كقاعدة ، وإن وجدت مع قاعدة قوية تصرفت كحمض . وفي الواقع فإن أمثل هذه المواد تقع في منتصف الطريق بين الحموضة والقاعدية . تلاحظ هذه الصفة بصورة واضحة في بعض الهيدروكسيدات مثل Zn(OH)_2 ، Al(OH)_3 ، Sn(OH)_2 ، Sb(OH)_3 ، Pb(OH)_2 ، Cr(OH)_3 .

تمرين (٤-١)

(١) اكتب القاعدة المرافق لكل من :



(٢) اكتب الحمض المرافق لكل من :



(٣) أي المواد الآتية تعتبر حموضاً وفقاً لمفهوم لويس :



٤) في التفاعل بين الأمونيا والماء :



يوجد حمضان وقواعدتان مرافقتان لهما ، ووضح ذلك .

٥) أكمل كتابة معادلات التفاعلات الآتية مع الماء :



٥) الفصل الخامس

التحليل الكيميائي الكيفي

Qualitative Chemical Analysis

(١-٥) مقدمة عن التحليل الكيميائي :

- ما نسبة السكر في الدم أو البول ؟
- هل يتحقق حمض الكبريت (VI) الذي استورده إحدى الشركات مع المواصفات المتفق عليها في العقد أم أنه جرى تخفيفه عمدًا بالماء ؟
- ما تركيب الصخور التي أتى بها رواد الفضاء من على سطح القمر ؟
- كم يوجد من مرകبات الزئبق في أحد كريمات التجميل الذي تستخدمه الفتيات ؟
- ما محتوى الهواء الذي تستنشقه من غاز SO_2 السام المنطلق من أحد المصانع ؟

يتبيّن من هذه التساؤلات وغيرها أهمية الكيمياء التحليلية واتساع مجالها . وقد انعكست هذه الأهمية في وضع طرق تحليل حديثة ظهرت بعد نهاية الحرب العالمية الثانية في القرن الماضي . وبفضل هذه الطرق يمكن الآن تحليل عينات صغيرة جدًا من المواد . ورغم أن أغلب التحاليل الحديثة تجري إليها وبواسطة الأجهزة ، إلا أن طرق التحليل الكلاسيكية لا تزال تحتل مكاناً مرموقاً في الكيمياء . ويقصد بطرق التحليل الكلاسيكية تلك الطرق التي لا تحتاج إلى أجهزة خاصة ومعقدة ل القيام بالتحليل . وتعتمد هذه الطرق ، بصورة رئيسة ، على الميزان في طرق التحليل الوزني ، وعلى الساحة في طرق التحليل الحجمي ، وعلى ظهور لون مميز أو اختفائه أو تكون راسب أو ذوبانه في طرق التحليل الكيفي . وكثير من هذه الطرق لا يزال معتمداً وموثوقاً به في المختبرات الصناعية والتطبيقية بسبب سهولة الإجراء ورخص التكاليف والدقة الجيدة في النتائج . أما في المجال الأكاديمي فلا تزال هذه الطرق تعلم لطلاب الكيمياء ؛ لأنها تكسب الطالب معرفة أساسية في الكيمياء كما تتمي في طريقة التفكير العلمي الموضوعي . وبدون هذه المهارات المكتسبة والتفكير العلمي لا يمكن للكيميائي أن ينتقل إلى مرحلة أكثر تقدماً في التحليل بوجه خاص وفي كل مجالات الكيمياء الأخرى بوجه عام .

٤-٥) أقسام التحليل الكيميائي :

ينقسم التحليل الكيميائي إلى قسمين أساسيين هما :

أولاً : التحليل الكيفي أو الوصفي (النوعي) (Qualitative Analysis) :

وهو التحليل الذي يعني ويهتم بالتعرف على مكونات المادة الكيميائية دون التعرض لتعيين كميّتها . والتعرف على مكونات المادة يفتح الطريق إلى وصفها . وقد أطلق الكيميائيون المسلمون على عملية التحليل الكيفي اسم التحليل الوصفي أو النوعي .

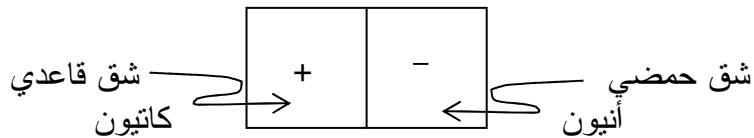
ثانياً التحليل الكمي (Quantitative Analysis) :

ويطلق على عملية تعيين (تقدير) كمية المادة الكيميائية بطريقة دقيقة . وعادة ما تكون عملية التحليل الكمي لاحقة لعملية التحليل الكيفي ، إذ لا يمكن إجراء تقدير كمي لمادة مجهولة نوعاً .

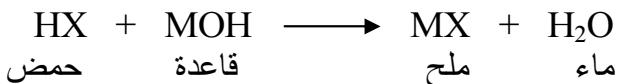
٤-٥) التحليل الكيفي للأملاح غير العضوية :

يطلق اسم ملح (Salt) على المركب الناتج من اتحاد شق حمضي (أيون سالب anion) وشق قاعدي (أيون موجب cation) . ولتبسيط يمكن توضيح تركيب الملح كما يلي :

الملح (Salt)

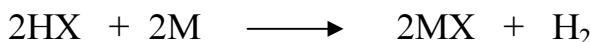


ويمكنا اعتبار الملح ناتجاً من تفاعل مادتين هما الحمض والقاعدة ، طبقاً للمعادلة الآتية :

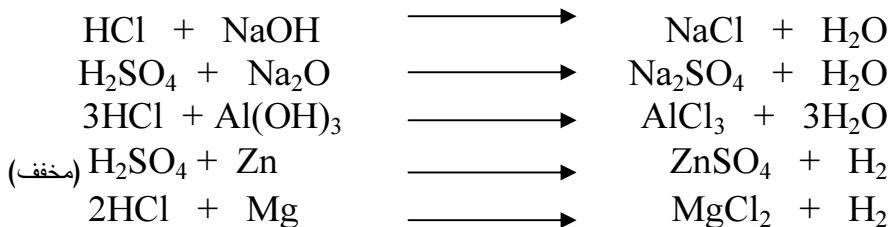


حيث M ترمز إلى الفلز (Metal) .

والقاعدة في هذه الحالة يمكن أن تكون هيدروكسيد الفلز أو أوكسيد الفلز . ويمكن أن ينتج الملح من تفاعلات أخرى ، من أهمها تفاعلات بعض الفلزات مع الحموض .



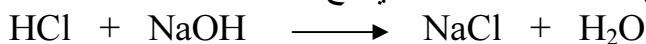
والامثلة على التفاعلات بين الحمض والقواعد أو بين الحمض وبعض الفلزات عديدة كما سبق أن تعرفت على ذلك من قبل .



٤-٥) تميُّز الأملاح (التحلل المائي) (Hydrolysis of Salts)

الملح الناتج من تفاعل حمض مع قاعدة يعكس صفة المادتين اللتين كونتهما (الحمض والقاعدة) ، وذلك عند تميُّزه (تحله في الماء) ، ليعطي محلولاً . ويمكن تصنيف الأملاح تبعاً لطبيعة الحمض والقاعدة، المكون منهما، على النحو الآتي :

(١) ملح ناتج من تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية مثل :

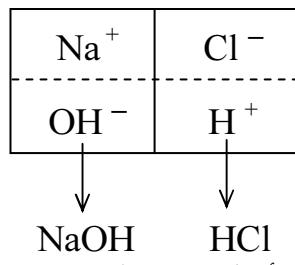


أجر التجربة الآتية :

- أ/ أذب قليلاً من كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) في الماء .
 - ب/ أضف إلى جزء من محلول الملح قطرة من دليل (مشعر) الفينولفاتلين .
- ماذا تلاحظ ؟

ج/ أضف إلى جزء آخر من محلول دليل الميثيل البرتقالي . هل تلاحظ تغيراً في لون محلول ؟

يمكنك أن تستنتج من مشاهدتك في التجربة السابقة أن محلول كلوريد الصوديوم في الماء مت adul - أي لا يتغير لون الدليل - ويمكن تفسير هذه النتيجة على النحو الآتي :

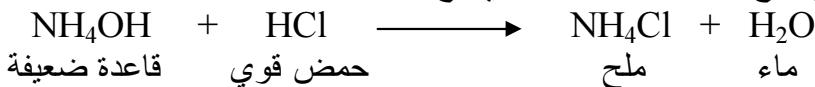


(قاعدة قوية تامة التأين) (حمض قوي تام التأين)

يمكننا الآن أن نعم :

إنَّ الملح الناتج من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية يكون محلوله في الماء متعادلاً.

(٢) ملح ناتج من تفاعل حمض قوي مع قاعدة ضعيفة :



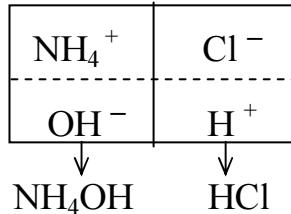
أجر التجربة الآتية :

- أ/ أذب قليلاً من ملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) في الماء .
- ب/ أضف قطرة من دليل الفينولفاتلين إلى جزء من محلول الملح في الماء ، هل تلاحظ تغييراً في اللون ؟
- ج/ أضف قطرة من دليل الميثيل البرتقالي إلى جزء آخر من المحلول ، هل تلاحظ تغييراً في لون الدليل الأصفر ؟

تبسيط : (١) يتغير لون الفينولفاتلين في المحاليل القلوية إلى اللون الأحمر أما في المحاليل الحمضية فهو عديم اللون .

(٢) يحافظ الميثيل البرتقالي في المحاليل القلوية على لونه الأصفر .

يمكنك أن تستنتج من مشاهداتك في هذه التجربة أن محلول كلوريد الأمونيوم في الماء ذو صفة حمضية يغير لون الدليل ، ويمكن تفسير هذه النتيجة على النحو الآتي :



(حمض قوي تام التأين)

في محلول هذا الملح تزيد البروتونات (H^+) الناتجة من تأين (HCl) عن أيونات (OH^-) الناتجة من تفكك القاعدة الضعيفة (NH_4OH) ، وبالتالي يصبح محلول حمضيًّا . على ذلك يمكننا الآن أن نعم :

إنَّ الملح الناتج من تفاعل حمض قوي وقاعدة ضعيفة يكون محلوله في الماء حمضيًّا .

٣) ملح ناتج من تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية :

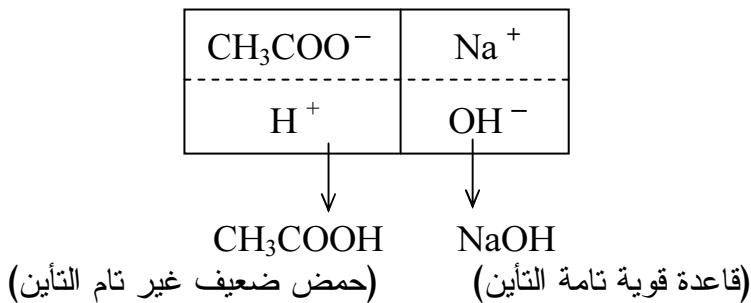


أجر التجربة الآتية :

- أ/ أذب جزءاً من ملح خلات الصوديوم الصلب في الماء .
- ب/ أضف قطرة من دليل الفينولفاتلين إلى جزء من محلول ، هل تلاحظ تغيراً في اللون ؟

يتبين محلول باللون الوردي (pink) ، مما يدل على أن محلول قاعدي .
 ج/ أضف قطرة من دليل الميثيل البرتقالى إلى جزء آخر من محلول ، لا تلاحظ أن محلول يكتسب لون الدليل (أصفر) . أليس هذا دليلاً على أنه لم يحدث تغير في لون الدليل ؟

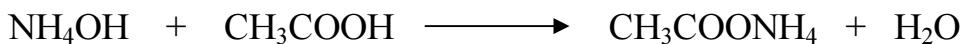
يمكنك أن تستخرج من المشاهدات السابقة أن محلول خلات الصوديوم في الماء ذو صفة قاعدية . يمكن تفسير هذه النتيجة على النحو الآتي :



في محلول هذا الملح تزيد أيونات الهيدروكسيد (OH^-) الناتجة من تأين القاعدة (NaOH) عن البروتونات (H^+) الناتجة من تأين الحمض الضعيف (CH_3COOH) ، وبالتالي يصبح محلول قاعدياً . على ذلك يمكننا أن نصل إلى التعميم الآتي :

إنَّ الملح الناتج من تفاعل حمض ضعيف وقاعدة قوية يكون محلوله في الماء قاعدياً .

٤) ملح ناتج من تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة :



لا يمكن الحكم بسهولة على الصفة القاعدية أو الحمضية لمثل هذه الأملاح، إذ أن مثل هذه الأملاح تكون ذات درجة تأين صغيرة وتحتاج لدراسة تأينها وبالتالي تحديد صفاتها القاعدية أو الحمضية إلى إمكانات عملية غير متاحة في المعامل الدراسية عادة .

(٥-٥) التعرف على الشقوق الحمضية للأملاح غير العضوية :

لقد اتضح لك مما سبق في الفقرات السابقة من هذه الوحدة أن معرفة مكونات ملح ما من الناحية الوصفية (التحليل الكيفي) يتطلب معرفة الشق الحمضي والشق القاعدي لذلك الملح . لذلك سنبدأ دراسة التحليل الكيفي للأملاح غير العضوية بالتعرف على الشقوق الحمضية لذلك الأملاح .

(١-٥-٥) الشق الحمضي (Acid Radical) :

عند تأين الحمض يتفكك إلى أيون الهيدروجين (H^+) وأيون سالب (Anion) . وهذا الأيون السالب يميز أي حمض عن آخر ؛ ذلك لأن الحمض قد تتفق في وجود أيون الهيدروجين الموجب (Cation) لكنها تختلف في الأيون السالب المعادل في شحنته لشحنة أيون الهيدروجين الموجب لذلك يسمى الأيون السالب الناتج من تأين الحمض بالشق الحمضي (Acid Radical) . والشق الحمضي قد يكون أيوناً أحادي الذرة مثل الشقوق الحمضية لبعض الحموض الهيدروهالوجينية (HCl ، HBr ، HI الخ) حيث تتأين معطية الشقوق الحمضية التي توضحها المعادلات الآتية :



(الشق الحمضي هو أيون الكلوريد Cl^-)



(الشق الحمضي هو أيون البروميد Br^-)

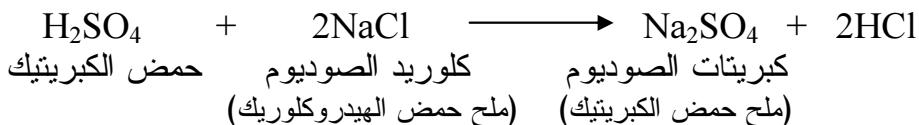


(الشق الحمضي هو أيون اليوديد I^-)

وقد يكون الشق الحمضي مجموعة أيونية عديدة الذرات مثل الشقوق الحمضية للحموض الأوكسجينية ، وعلى سبيل المثال :



يمكن معرفة صيغة الشق الحمضي لأي حمض بنزع أيونات الهيدروجين من صيغة الحمض ووضع شحنات سالبة مساوية لعدد ذرات الهيدروجين المنزوعة على الجزء الباقي من الحمض ، وقد أوضحت الأمثلة السابقة ذلك .
يمكن لحمض أن يطرد الشق الحمضي لحمض آخر من أملاحه ويتصح ذلك من المثال الآتي :



يلاحظ من هذا المثال أن حمض (H_2SO_4) أكثر ثباتاً من حمض (HCl) في أملاحه حيث أمكن لحمض (H_2SO_4) إحلال شقه الحمضي (SO_4^{2-}) محل أيون الكلوريد (Cl^-) في ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) ونتج ملح جديد اسمه كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4).
وقد قسمت الشقوق الحمضية إلى ثلاثة مجموعات تحليلية تبعاً لدرجة ثبات المجموع المشتقة منها وهي :

المجموعة الأولى : مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف .

المجموعة الثانية : مجموعة حمض الكبريت (VI) المركز .

المجموعة الثالثة : وتضم شقوقاً حمضية لا تتأثر بالأحماض ، وهي مجموعة تسمى المجموعة العامة .

(٤-٥-٥) أولاً : مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف :

- وقد سميت هذه المجموعة بهذا الاسم ؛ لأن حمض الهيدروكلوريك (HCl) يستطيع طرد الحموض الأقل ثباتاً منه من أملاحها . وهذه الحموض هي :
- (١) حمض الكربونيك (H_2CO_3) وله شقان حمضيان هما الكربونات (CO_3^{2-}) أو الكربونات الهيدروجينية (HCO_3^-) .
 - (٢) حمض الكبريت (IV) (H_2SO_3) وشقه الحمضي الكبريتيت (SO_3^{2-}) .
 - (٣) حمض الهيدروكبريتيك (H_2S) وشقه الحمضي الكبريتيد (S^{2-}) .
 - (٤) حمض النتروجين (III) (HNO_2) وشقه الحمضي النتريلت (NO_2^-) .

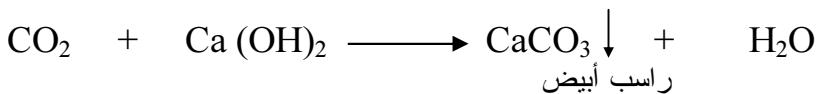
يتم التعرف على شقوق هذه المجموعة أولاً بإجراء التجربة الأولية التي تجري بتفاعل الملح مع حمض الهيدروكلوريك المخفف . بالتعرف على الغاز المتتصاعد في كل حالة يمكن التعرف على الشق الحمضي وبإجراء تجارب تأكيدية باستخدام محلول الملح يتم التأكد من الشق الحمضي . فيما يلي شرح تفصيلي للتجارب الأولية والتأكيدية للتعرف على الشقوق الحمضية لمجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف .

(أ) الكربونات | الكربونات الهيدروجينية : (CO_3^{2-} , HCO_3^-) التجربة الأولية :

يضاف إلى قليل من الملح الصلب (مثل كربونات الصوديوم) حمض الهيدروكلوريك المخفف :



حيث يتتصاعد بفوران في الحالتين غاز ثاني أوكسيد الكربون عديم اللون والرائحة ، والذي يمكن الكشف عنه بإمراره في محلول ماء الجير (محلول هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$) فيتعكر محلول نتيجة لتكون مركب كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الذي لا يذوب :



التمييز بين الكربونات والكربونات الهيدروجينية :

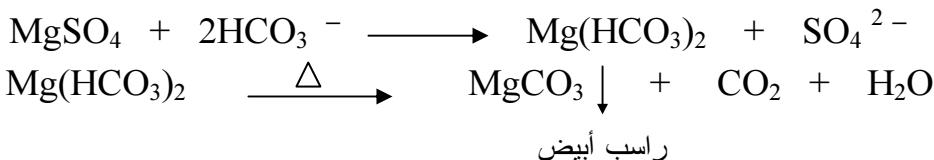
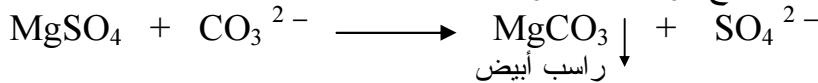
لعلك لاحظت أن كلاً من الكربونات والكربونات الهيدروجينية تطلق غاز ثاني أوكسيد الكربون عند تفاعلها مع حمض الهيدروكلوريك ، لذا لا بد من إجراء تجارب أخرى (تأكيدية) للتمييز بين الكربونات والكربونات الهيدروجينية ولكن قبل الحديث عن التجارب التأكيدية لا بد من ملاحظة الآتي :

١) كل الكربونات لا تذوب في الماء فيما عدا كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم .

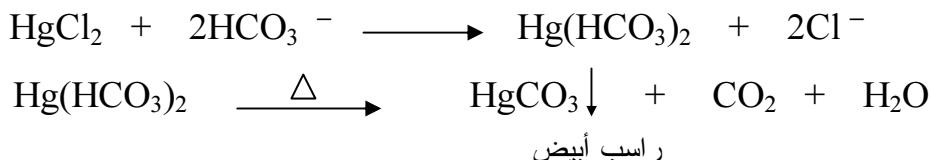
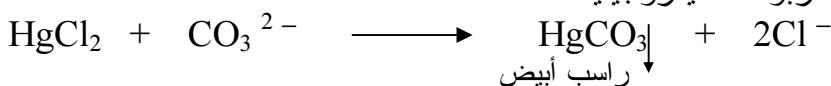
٢) كل الكربونات الهيدروجينية تذوب في الماء .

لإجراء تجارب تأكيدية ، يذاب الملح الصلب في الماء المقطر ، وفي هذه الحالة يسهل التمييز بين الكربونات والكربونات الهيدروجينية . فإذا لم يذاب الملح في الماء فهو أحد الكربونات التي لا تذوب في الماء ، أما إذا ذاب فهو إما كربونات هيدروجينية (إذ أنها تذوب جميعاً في الماء) أو أحد الكربونات التي تذوب (كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم أو الأمونيوم) . وفي هذه الحالة الأخيرة للتمييز بين الكربونات والكربونات الهيدروجينية تجرى التجارب التأكيدية التالية :

١) يضاف إلى محلول الملح محلول كبريتات المغنيزيوم ، فإذا تكون راسب أبيض في الحال فالملح كربونات . أما إذا لم يتكون الراسب أبيض إلا بعد التسخين فالملح كربونات هيدروجينية .



٢) يضاف إلى محلول الملح محلول كلوريد الزئبق (II) ، فإذا تكون راسب أبيض في الحال فالملح كربونات . أما إذا لم يتكون الراسب أبيض إلا بعد التسخين فالملح كربونات هيدروجينية :

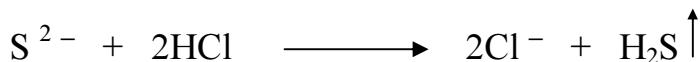


ب | الكبريتيد S^{2-} :

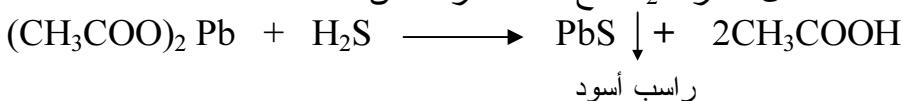
التجربة الأولية :

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى ملح الكبريتيد الصلب يتتساعد غاز كبريتيد الهيدروجين ذو الرائحة الكريهة المميزة (تشبه رائحة البيض الفاسد) والذي يغير لون ورقة ترشيح مبللة بمحلول خلات الرصاص إلى اللون الأسود .

معادلة تفاعل الملح مع حمض HCl :



معادلة تفاعل الغاز H_2S مع خلات الرصاص :



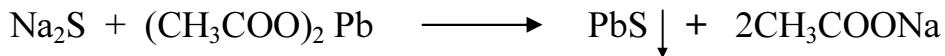
التجارب التأكيدية :

لإجراء التجارب التأكيدية يتم تحضير محلول مائي لملح الكبريتيد :

(١) محلول الملح مع محلول خلات الرصاص :

يتكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص يذوب في حمض النتريك

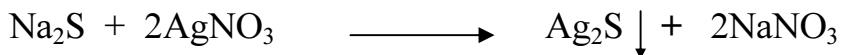
المخفف :



(٢) محلول الملح مع محلول نترات الفضة :

يتكون راسب أسود من كبريتيد الفضة يذوب في حمض النتريك

المخفف :

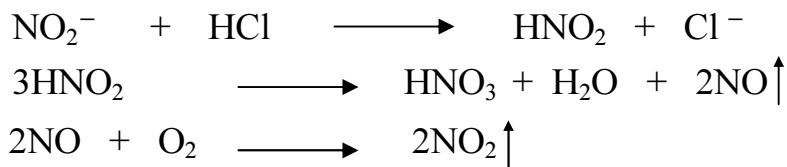


ج | النتريت (NO^{2-}) :

التجربة الأولية :

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى ملح النتريت الصلب يلاحظ تكون غازبني عند فوهة أنبوبة الاختبار التي يجري فيها التفاعل وذلك نتيجة لتصاعد غاز أوكسيد النتريك (NO) الذي يتتحول إلى ثاني أوكسيد التتروجين

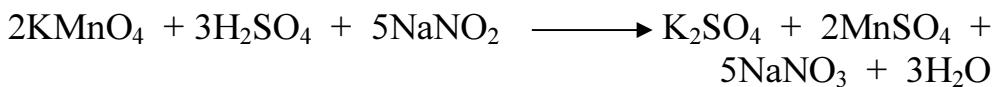
(NO₂) ذي اللون البني عند اتحاد (NO) مع أوكسيجين الهواء الجوي عند فوهه الأنبوبة :



التجربة التأكيدية :

يتم تحضير محلول مائي لملح النترات (تذوب جميع النتراتات في الماء عدا نترات الفضة فإنه شحيح الذوبان) .

(١) محلول الملح مع محلول بيرمنجنات البوتاسيوم :
عند إضافة محلول ملح النترات إلى محلول بيرمنجنات البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريتيك المخفف يلاحظ اختفاء لون محلول البيرمنجنات البنفسجي وذلك نتيجة لاختزال الأيون (Mn⁷⁺) في البرمنجنات إلى الأيون (Mn²⁺) :



(٣-٥-٥) ثالثاً : **مجموعة حمض الكبريت (VI) (الكبريتيك) المركز :**
الكافش المستخدم لهذه المجموعة من الشقوق الحمضية هو حمض H₂SO₄ المركز الذي يمكنه طرد المجموعه الهالوجينية وكذلك حمض النتروجين (V) (النتريك) من أملاحها والتي تشكل الشقوق الحمضية لأفراد هذه المجموعة . وهذه الحموض هي :

- أ) حمض الهيدروكلوريك HCl وشقة الحمضي هو الكلوريد Cl⁻ .
- ب) حمض الهيدروبروميك HBr وشقة الحمضي هو البروميد Br⁻ .
- ج) حمض الهيدرويوديك HI وشقة الحمضي هو اليوديد I⁻ .
- د) حمض النتريك HNO₃ وشقة الحمضي هو النترات NO₃⁻ .

تجري التجارب الأولية للتعرف على هذه الشقوق باستخدام الملح الصلب .
أما التجارب التأكيدية فتجرى على محلول المائي للملح :

(١) الكلوريد (Cl^-) :
التجربة الأولية :

عند إضافة حمض H_2SO_4 المركز إلى ملح الكلوريد الصلب يتتساعد غاز كلوريد الهيدروجين الذي يتتساعد في الهواء :

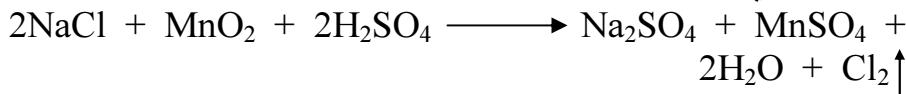


يمكن التعرف على غاز HCl بتكوينه سحب بيضاء عند تعريضه لساقة مبللة بمحلول الأمونيا NH_4OH حيث يحدث التفاعل الآتي :



التجارب التأكيدية :

(أ) عند إضافة قليل من حمض (H_2SO_4) المركز إلى قليل من ملح الكلوريد الصلب ومسحوق ثانوي أوكسيد المنغنيز (MnO_2) يلاحظ تتساعد غاز الكلور الأخضر الذي يزيل لون ورقة عباد الشمس المبللة بالماء :



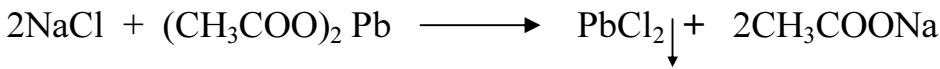
(ب) مع محلول نترات الفضة :

عند إضافة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول ملح الكلوريد يلاحظ تكون راسب أبيض من كلوريد الفضة الذي يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم ولا يذوب في حمض HNO_3 المخفف . يلاحظ أن لون الراسب يتحول إلى لون قاتم عند تعرضه للضوء لفترة .



(ج) مع محلول خلات الرصاص :

عند إضافة محلول خلات الرصاص إلى محلول ملح الكلوريد يتكون راسب أبيض من كلوريد الرصاص يذوب بالتسخين ويعود مرة أخرى بالتبريد :



(٤) البروميد (Br^-) :
التجربة الأولية :

عند إضافة حمض H_2SO_4 المركز إلى ملح البروميد الصلب تتصاعد أبخرة بنية محمرة وهي خليط من HBr و Br_2 و SO_2 .



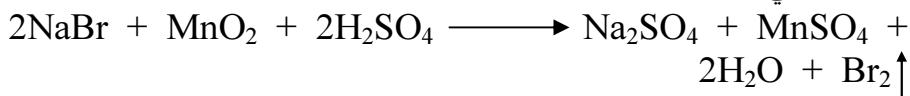
يتكون غاز Br_2 نتيجة لأكسدة حمض H_2SO_4 المركز لجزء من HBr المكون في بداية التفاعل :



يمكن الكشف عن خليط HBr و Br_2 بتعريض ورقة ترشيح مبللة بمحلول النشا إذ تتحول إلى اللون الأصفر ، كذلك يلاحظ أن محتويات أنبوبة الاختبار قد تلونت بلونبني محمر .

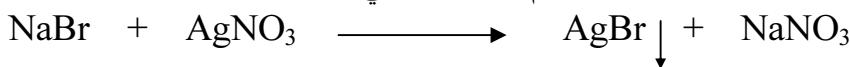
التجارب التأكيدية :

(أ) عند إضافة قليل من حمض H_2SO_4 المركز إلى خليط من ملح البروميد الصلب ومسحوق ثانوي أوكسيد المنغنيز في أنبوبة اختبار يلاحظ تتصاعد أبخرة البروم ذات اللون الأحمر الداكن الذي يمكن الكشف عنه بمحلول النشا كما سبق في التجربة الأولية :



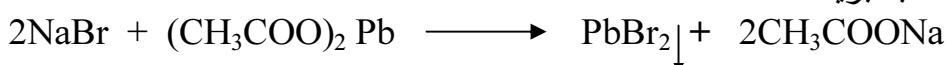
(ب) مع محلول نترات الفضة :

عند إضافة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول ملح البروميد يلاحظ تكون راسب أبيض مصفر من بروميد الفضة الذي يذوب بقلة في محلول هيدروكسيد الأمونيوم ولا يذوب في حمض HNO_3 المخفف .



(ج) مع محلول خلات الرصاص :

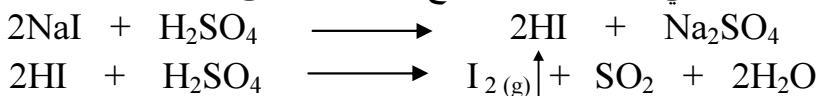
عند إضافة محلول خلات الرصاص إلى محلول ملح البروميد يتكون راسب أبيض من بروميد الرصاص الذي يذوب في الماء الساخن ويترسب بالتبديد .



٣) اليوديد (I⁻) :

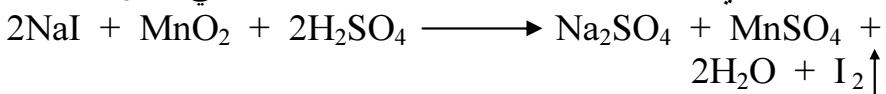
التجربة الكشفية الأولية :

عند إضافة حمض H₂SO₄ المركز إلى ملح اليوديد الصلب تتصاعد أبخرة اليود البنفسجية التي تحول ورقة ترشيح مبللة بالنشا إلى اللون الأزرق .



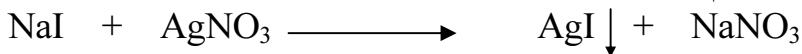
التجارب التأكيدية :

(أ) عند إضافة قليل من حمض H₂SO₄ المركز إلى خليط من ملح اليوديد الصلب ومسحوق ثاني أوكسيد المنغنيز في أنبوبة اختبار يلاحظ تتصاعد أبخرة اليود البنفسجية والذي يمكن الكشف عنه بمحلول النشا كما سبق في التجربة الأولية :



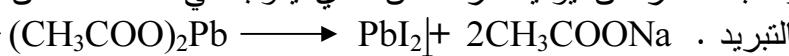
(ب) مع محلول نترات الفضة :

عند إضافة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول ملح اليوديد يلاحظ تكون راسب أصفر من يوديد الفضة لا يذوب في كل من هيدروكسيد الأمونيوم وحمض HNO₃ المخفف .



(ج) مع محلول خلات الرصاص :

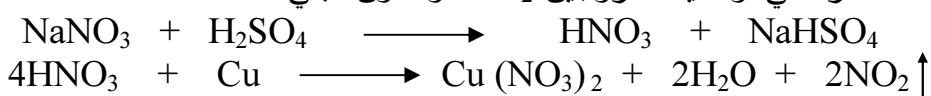
عند إضافة محلول خلات الرصاص إلى محلول ملح اليوديد يتكون راسب أصفر من يوديد الرصاص الذي يذوب في الماء الساخن ويترسب بالتبريد .



٤) النترات (NO₃⁻) :

التجربة الكشفية الأولية :

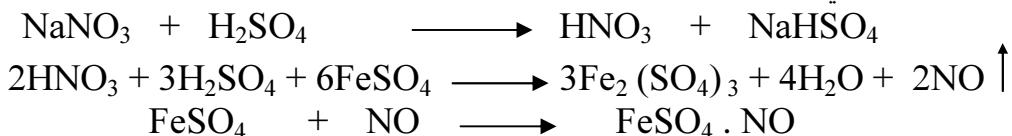
عند تسخين ملح النترات الصلب مع حمض H₂SO₄ المركز في أنبوبة اختبار تتصاعد أبخرة حمض HNO₃ وغازات بنية قائمة . وتنظر هذه الغازات البنية بوضوح عند إضافة قطعة صغيرة من خراطة النحاس إلى الأنبوة . في هذه الحالة يتفاعل حمض HNO₃ الناتج مع النحاس معطياً نترات النحاس (II) ويتتصاعد غاز ثانوي أوكسيد النتروجين NO₂ ذو اللونبني .



التجربة الكشفية التأكيدية : (تجربة الحلقة السمراء)

يوضع حوالي ١ سم^٣ من محلول ملح النترات في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليه حوالي ٢ إلى ٣ سم^٣ من محلول مركز من كبريتات الحديد (II) (FeSO_4) حديثة التحضير. يضاف إلى هذا الخليط وباحتراس شديد وعلى جدار الأنبوبة حوالي ٢ إلى ٣ سم^٣ من حمض H_2SO_4 المركز بحيث يكون طبقة تحت خليط الملحين . يلاحظ ظهور حلقة سمراء عند السطح الفاصل بين محلولي الملحين والحمض.

التفاعلات التي تكسر تكوين الحلقة السمراء :



المركب المكون للحلقة السمراء

الجدول رقم (١-٥) يلخص التجارب الكشفية لشقوق مجموعة حمض H_2SO_4 المركز .

جدول (١-٥) : التجارب الكشفية لشقوق مجموعة حمض H_2SO_4 المركز .

التجربة الشقا	H_2SO_4 المركز + الملح الصلب	محلول الملح + محلول $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	محلول الملح + محلول AgNO_3	تجارب خاصة
الكلوريدي Cl^-	يتتصاعد HCl مكوناً سحبًا بيضاء مع . NH_4OH	راسب أبيض من AgCl يذوب في . NH_4OH	راسب أبيض من AgCl يذوب في . NH_4OH	+ الملح الصلب + + MnO_2 . H_2SO_4
البروميد Br^-	يتتصاعد ، HBr ، Br_2 SO_2 يتحول محلول النشا إلى اللون الأصفر .	راسب أبيض مصفر من AgBr يذوب بنقلاً في NH_4OH	راسب أبيض مصفر من AgBr لا يذوب في . NH_4OH	+ الملح الصلب + + MnO_2 . H_2SO_4
الإيوديد I^-	تتصاعد أبخرة I_2 البنفسجية . تحول النشا إلى اللون الأزرق	راسب أصفر من PbI_2 لا يذوب في . NH_4OH	راسب أصفر من AgI لا يذوب في . NH_4OH	+ الملح الصلب + + MnO_2 H_2SO_4
النترات NO_3^-	تتصاعد أبخرة بنية عند فوهة أنبوبة التفاعل	-	-	تجربة الحلقة السمراء

(٤-٥-٥) ثالثاً : شفوق المجموعة العامة :

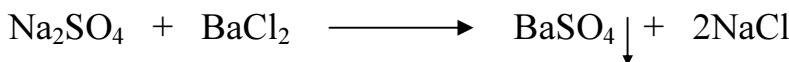
أملاح هذه المجموعة لا تتأثر بحمض الهيدروكلوريك المخفف أو الكبريتيك المركز ، لذا يتم الكشف عنها في محليلها . تحتوي هذه المجموعة على الشفوق الحمضية الأكثر ثباتاً مثل الكبريتات $-SO_4^{2-}$ والفوسفات $-PO_4^{3-}$ والبورات $-B_4O_7^{2-}$. ولا يوجد لهذه المجموعة كاشف معين ، ويتم تعرف كلّ شق بإجراء تجارب خاصة على محلوله المائي . وسوف نتعرض في هذه المجموعة لتجارب الكشف عن شقي الكبريتات والفوسفات فقط .

(١) الكبريتات (SO_4^{2-}) Sulphate :

تدوب معظم أملاح الكبريتات في الماء فيما عدا كبريتات الرصاص والباريوم والاسترانشيوم والكالسيوم والرئيق (I) .

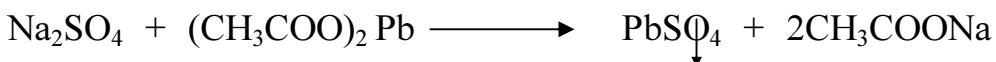
أ/ مع محلول كلوريد الباريوم :

عند إضافة قطرات من محلول كلوريد الباريوم إلى محلول ملح الكبريتات في أنبوبة اختبار يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم لا يذوب في الماء .



ب/ مع محلول خلات الرصاص :

عند إضافة قليل من محلول خلات الرصاص إلى محلول ملح الكبريتات في أنبوبة اختبار يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص لا يذوب في الماء .



ج/ مع محلول نترات الفضة :

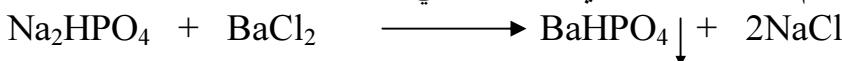
عند إضافة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول ملح الكبريتات في أنبوبة اختبار يتكون راسب أبيض من كبريتات الفضة .



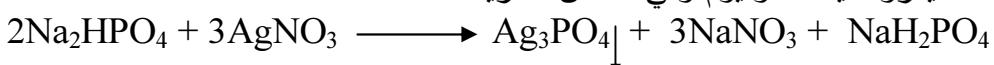
(٢) الفوسفات (PO_4^{3-}) Phosphates :

أغلب أملاح الفوسفات شحيدة الذوبان في الماء فيما عدا فوسفات الأمونيوم وفوسفات الفلزات الأقلاء مثل (K ، Na) فهي تذوب في الماء .

أ/ مع محلول كلوريد الباريوم :
 عند إضافة محلول كلوريد الباريوم إلى محلول ملح الفوسفات الهيدروجينية (في المحاليل المتعادلة) يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم الهيدروجينية الذي لا يذوب في الحموضة المعدنية المخففة .



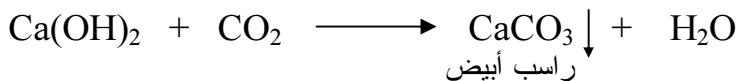
ب/ مع محلول نترات الفضة :
 عند إضافة كمية مناسبة من محلول نترات الفضة إلى محلول ملح الفوسفات يتكون راسب أصفر من فوسفات الفضة Ag_3PO_4 يذوب في محلول هيدروكسيد الأمونيوم وفي حمض التريك المخفف .



(٥-٥-٥) ملاحظات مهمة حول الكشف عن الشقوق الحمضية :

١) تعتمد فكرة التجربة الأولية (الأساسية) للكشف عن الشقوق الحمضية على أن الحمض الأقل ثباتاً يتفكك ويتتصاعد غاز أو بخار يمكن التعرف عليه كما يلي :

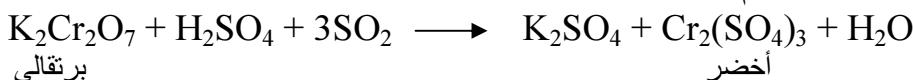
أ/ غاز CO_2 (أنهيدريد حمض H_2CO_3) بتعكيره ماء الجير $\text{Ca}(\text{OH})_2$ وفقاً للمعادلة :



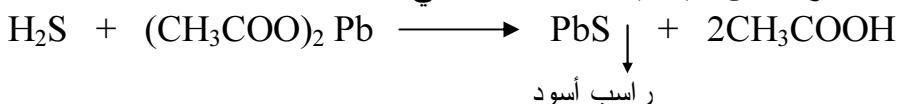
لعلك تلاحظ أنه إذا استمر إمرار غاز CO_2 لفترة طويلة في ماء الجير فإن الراسب الأبيض يختفي . ما هو تفسيرك لهذا ؟

هل يمكنك كتابة معادلة كيميائية لتفسير ذلك ؟

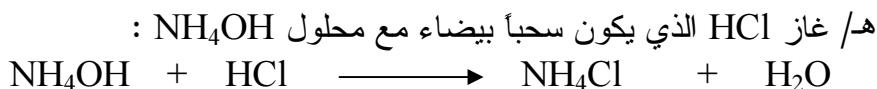
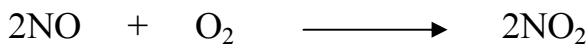
ب/ غاز SO_2 (أنهيدрид حمض H_2SO_3) باختزاله ثانوي كرومات البوتاسيوم المحمضة وفقاً للمعادلة :



ج/ غاز H_2S بترسيبيه كبريتيد الرصاص الأسود على ورقة مبللة بخلات الرصاص حيث يحدث التفاعل الآتي :



د/ غاز NO بتكوينه سحباً بنية عند فوهه أنبوبة التفاعل لدى ملامسته أوكسجين الهواء الجوي وفقاً للتفاعل :



و/ بخار HBr / Br_2 بتحويلها محلول النشا إلى اللون الأصفر .

ز/ بخار HI / I_2 بتحويلها محلول النشا إلى اللون الأزرق .

(٢) يجب تجهيز الكشف عن الغاز قبل البدء في التجربة ، لأن تجهيزه بعد البدء فيها يعطي فرصة لهروب الغازات المتصاعدة من التفاعل ، وبالتالي لا تحدث الفياغلات المشار إليها سابقاً .

(٣) في حالة الكشف عن غاز SO_2 يمكن إضافة قطرات من الكاشف ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ المحمضة) إلى وسط التفاعل فيظهر اللون الأخضر داخل أنبوبة التفاعل ، وذلك لأن الكشف عن الغاز بتعرضه لورقة المبللة بالكاشف قد لا تعطي نتائج مرضية .

(٤) يصاحب تصاعد غاز CO_2 دائماً فوران .

(٥) يجب التسخين إذا لزم الأمر ، وذلك لأن التسخين يزيد من سرعة التفاعل بصفة عامة .

ملحوظة : وردت كلمة " أنهيدريد " أعلى فماذا يعني هذا المصطلح ؟ إذا كان CO_2 هو أنهيدريد حمض H_2CO_3 ، فهل يمكنك كتابة معادلة لتوضيح العلاقة بين الحمض وأنهيدريده ؟

(٦-٥-٥) المخطط العام للكشف عن شق حمضي مجهول :

إذا أعطيت ملحًا مجهولاً وطلب منك تعرف الشق الحمضي لهذا الملح . وبعد أن تعرفت فيما سبق التجارب الكشفية للشقوق الحمضية للأملاح غير العضوية يمكنك استخدام المخطط أدناه والذي يلخص لك خطوات الكشف عن الشق الحمضي .

ملحوظة مهمة : لا بد من إتباع الخطوات من (١) إلى (٣) بنفس الترتيب الوارد .

الخطوة الأولى :

- أضف إلى جزء من الملح الصلب المجهول حمض HCl المخفف ولاحظ حدوث التفاعل وتصاعد غاز .

أ/ إذا تصاعد غاز يعكر ماء الجير فالغاز هو CO_2 والشق الحمضي للملح يحتمل أن يكون HCO_3^- أو CO_3^{2-} . هنا يجب إجراء التجارب التأكيدية والمميزة الخاصة بهذين الشقين . ويمكن التمييز بينهما من الوهله الأولى باعتبار أنه إذا لم يذب الملح في الماء وأعطي التجربة الأولية وهي تصاعد غاز CO_2 مع حمض HCl فالشق هو CO_3^{2-} دون الحاجة لإجراء تجرب تأكيدية .

ب/ غاز يسود ورقة مبللة بمحلول خلات الرصاص ، وله رائحة كريهة فالغاز هو H_2S والشق هو S^{2-} ، وتجرى التجارب التأكيدية اللازمة .

ج/ أبخرة بنية عند فوهه أنبوبة التفاعل فالشق هو NO_2^- وتجرى التجارب الخاصة بذلك .

إذا كانت التجربة في الخطوة الأولى سالبة ، انتقل مباشرة إلى الخطوة الثانية إذ أن الشق الحمضي ليس من المجموعة الأولى .

الخطوة الثانية :

أضف إلى جزء من الملح الصلب المجهول حمض H_2SO_4 المركز ولاحظ ما يلي :

أ/ إذا تصاعدت أبخرة تكون سحبًا بيضاء مع محلول NH_4OH فالابخرة هي HCl والشق هو Cl^- ، وتجرى التجارب التأكيدية الخاصة بذلك .

ب/ إذا تصاعدت أبخرة تحول محلول النشا إلى اللون الأصفر ، ويتلون محلول بلون برتقالي محمر، فالابخرة هي HBr و Br_2 والشق هو Br^- وتجرى التجارب التأكيدية الخاصة بذلك .

ج/ إذا تصاعدت أبخرة بنفسجية تحول ورقة النشا إلى اللون الأزرق فالابخرة هي أبخرة I_2 والشق هو I^- ، وتجرى التجارب التأكيدية الخاصة بذلك .

د/ إذا تصاعدت أبخرة بنية عند فوهه الأنبوبة فالابخرة هي أبخرة غاز NO_2 الناتج عن تلامس NO مع أوكسجين الهواء الجوي ، والشق هو NO_3^- وتجرى التجربة التأكيدية الخاصة بذلك (كشف الحلقة السمراء) .

إذا كانت التجربة في الخطوة الثانية سالبة ، إذن فالشق الحمضي من المجموعة الثالثة .

الخطوة الثالثة :

- أضف إلى جزء من محلول الملح محلول AgNO_3 ولاحظ ما يأتي :
- إذا ظهر راسب أبيض يذوب في الحموض المعدنية المخففة فالشقة هو SO_4^{2-} وتجري التجارب التأكيدية الخاصة بذلك .
 - إذا ظهر راسب أصفر يذوب في محلول الأمونيا ، فالشقة PO_4^{3-} (يعطي HPO_4^{2-} راسباً أبيضاً) .

(٦-٥) تعرف بعض الشقوق القاعدية للأملاح غير العضوية :

فيما عدا شق الأمونيوم (NH_4^+) فإن الشقوق القاعدية تكون أيونات الفلزات المختلفة (Cations) ، وقد قسمت الشقوق القاعدية إلى مجموعات تحليلية مختلفة يسهل التعرف عليها .

(١-٦-٥) أساس تقسيم الشقوق القاعدية إلى مجموعات :

قسمت الشقوق القاعدية إلى مجموعات وفقاً للهيئة التي تتربس عليها كأملاح ، فمثلاً أيونات الرصاص Pb^{2+} ، الزئبق Hg^{2+} والفضة Ag^+ ، على اختلاف مواقعها في الجدول الدوري ، تترسب على هيئة كلوريدات في الوسط الحمضي ، فهي وبالتالي تمثل مجموعة تحليلية ويستخدم حمض HCl المخفف كمرسب لهذه الأيونات .

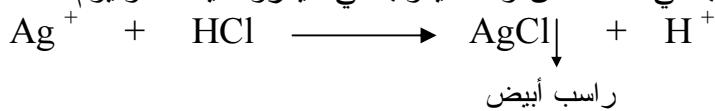
لن نتعرض في هذه المرحلة من دراستنا للكشف عن الشقوق القاعدية لجميع تلك الشقوق ، إلا أننا سنتعرف طرق الكشف عن أربعة من تلك الشقوق القاعدية من أربع مجموعات مختلفة ، وهي أيونات الفضة Ag^+ ، النحاس Cu^{2+} ، الالمونيوم Al^{3+} والكالسيوم Ca^{2+} . وسوف نتعرّف على المزيد من الشقوق القاعدية للأملاح في دراستك القادمة إنشاء الله تعالى .

(١) الكشف عن أيون الفضة Ag^+ :

يمكن استخدام محلول نترات الفضة .

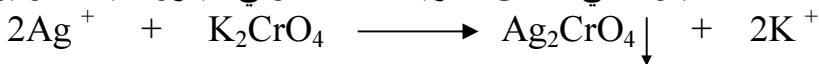
أ/ تجربة الكشف الأولى :

عند إضافة حمض HCl المخفف إلى محلول ملح الفضة يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة يتلون باللون البنفسجي عند تعريضه للضوء . لا يذوب هذا الراسب في الأحماض ولكنه يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم .



ب/ مع محلول كرومات البوتاسيوم :

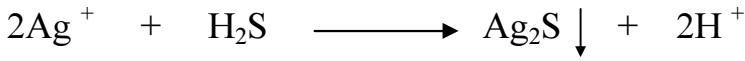
يعطي محلول ملح الفضة مع محلول كرومات البوتاسيوم راسبًا أحمر من كرومات الفضة يذوب في حمض النتريك المخفف وفي هيدروكسيد الأمونيوم .



راسب أحمر

ج/ مع كبريتيد الهيدروجين :

يعطي محلول ملح الفضة راسبًا أسود من محلول كبريتيد الفضة عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فيه :



راسب أسود

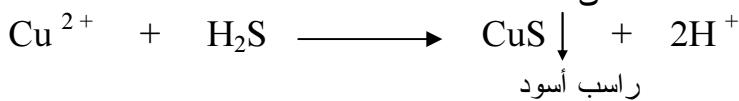
يذوب الراسب الأسود في حمض النتريك المخفف ولا يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم .

(٢) الكشف عن أيون النحاس Cu^{2+} :

يعتبر النحاس من الشقوق القاعدية التي تنتمي إلى مجموعة تترسب على هيئة كبريتيدات ويتم هذا الترسيب بواسطة غاز كبريتيد الهيدروجين في وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف . يمكن استخدام محلول كبريتات النحاس لإجراء التجارب الكشفية عن أيون النحاس .

أ/ تجربة الكشف الأولى :

عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول ملح النحاس يتربّس راسب أسود من كبريتيد النحاس (في حالة أن يكون الوسط حمضيًا أو متعدلاً). لا يذوب الراسب الأسود في حمض الكبريتيك المخفف لكنه يذوب في حمض النتريك المخفف الساخن .



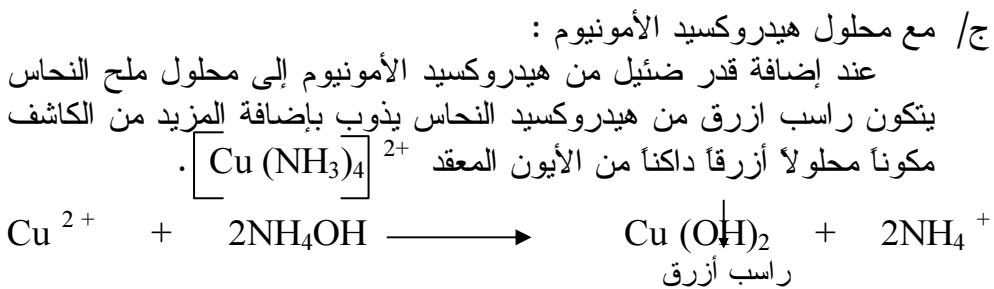
راسب أسود

ب/ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم :

عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول ملح النحاس يتكون راسب أزرق من هيدروكسيد النحاس (II) .



راسب أزرق



ملحوظة : تتميز محليل أملاح النحاس (II) بأنّها ملوّنة ولكن اللون وحده ليس دليلاً كافياً للتعرف عليها .

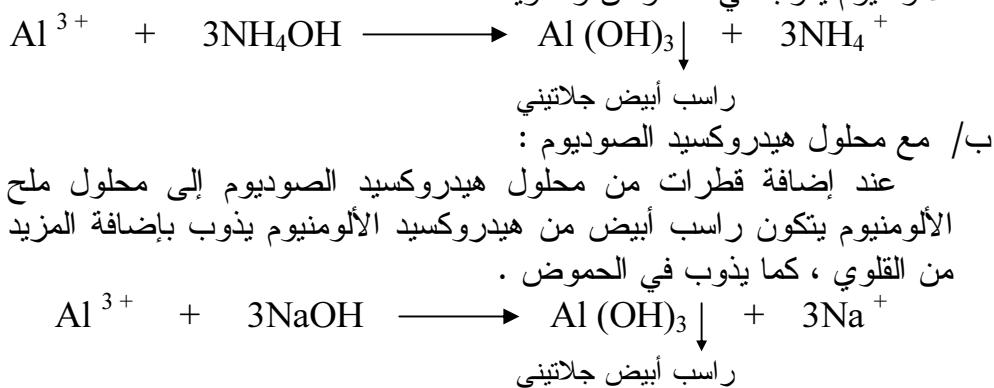
(٣) الكشف عن أيون الألومنيوم Al^{3+} :

يعتبر أيون الألومنيوم Al^{3+} أحد الشوّق القاعدية في مجموعة تترسب على هيأة هيدروكسيداتها في وسط قاعدي .

يتكون كاشف هذه المجموعة من NH_4OH ثم NH_4Cl حتى يصبح الوسط قاعدياً . والفكرة من وراء إضافة NH_4Cl ترجع إلى أنه يتحكم في تأين NH_4OH ليكون تركيز أيونات OH^- فقط كافياً لترسيب هيدروكسيدات هذه المجموعة . يمكن استخدام محلول كبريتات الألومنيوم لإجراء التجارب الكشفية عن أيون الألومنيوم .

أ/ تجربة الكشف الأولى :

عند إضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول ملح الألومنيوم في وجود فائض من كلوريد الأمونيوم يتكون راسب أبيض جلاتيني من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب في الحموض والقلويات .



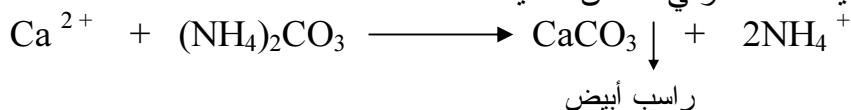
(٤) الكشف عن أيون الكالسيوم : Ca^{2+}

يعتبر أيون الكالسيوم Ca^{2+} أحد الشوxygen القاعدية في مجموعة ترسب على هيئة كربونات في الوسط القاعدي .

يتكون كاشف هذه المجموعة من كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم وكربونات الأمونيوم . وال فكرة من وراء إضافة كلوريد الأمونيوم كما سبق شرحها ترجع إلى أنه يتحكم في درجة تأين NH_4OH بحيث يكون الوسط قاعدياً فقط إلى الحد الذي ترسب فيه كربونات هذه المجموعة . يمكن استخدام محلول كلوريد الكالسيوم لإجراء التجارب الكشفية عن أيون الكالسيوم .

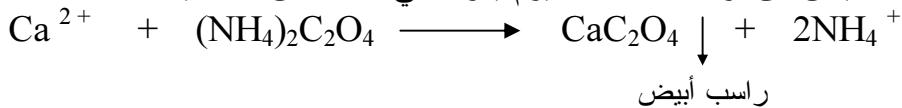
/ تجربة الكشف الأولي :

عند إضافة محلول كربونات الأمونيوم إلى محلول ملح الكالسيوم (في وسط قاعدي) يتكون راسب أبيض من كربونات الكالسيوم يذوب في الحموض المعدنية المخففة وفي حمض الخليك .



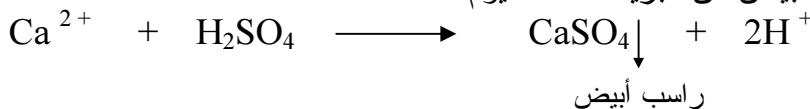
ب/ مع محلول أوكسالات الأمونيوم :

عند إضافة محلول أوكسالات الأمونيوم إلى محلول ملح الكالسيوم يتكون راسب أبيض من أوكسالات الكالسيوم يذوب في الأحماض المعدنية المخففة .



ج/ مع حمض الكبريتيك المخفف :

عند إضافة حمض الكبريتيك المخفف إلى محلول ملح الكالسيوم يتكون راسب أبيض من كبريتات الكالسيوم .



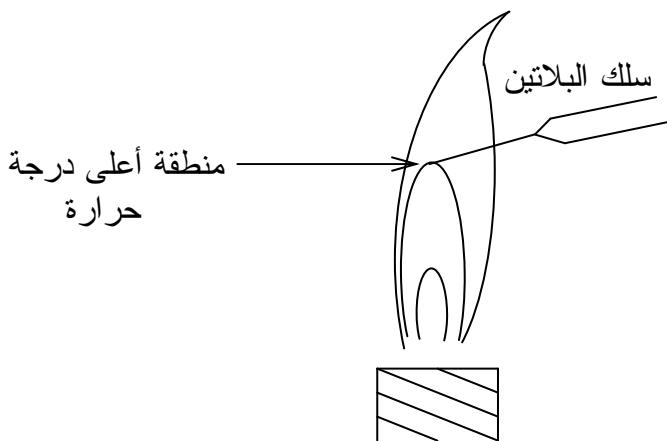
(٢-٦-٥) كشف اللهب (Flame test) :

تظهر بعض الأيونات ألواناً مميزة عند تعرضها للهب الموقد غير المضئ ، ويعرف هذا بالكشف الجاف لأنه لا يعتمد على استخدام المحاليل .

يستعمل في إجراء هذا الكشف سلك بلاتيني طوله حوالي ٥ سم مثبت في ساق زجاجية . ولإجراء هذا الكشف تتبع الخطوات الآتية :

- (١) ينظر سلك البلاatin بغمض طرفه في حمض الهيدروكلوريك المركز ثم يسخن في منطقة الاحتراق التام في اللهب غير المضئ للموقد . (انظر شكل رقم ١) .
- (٢) تكرر الخطوة (١) حتى يكون اللهب لا لون له ، وفي هذه الحالة يصبح السلك نظيفاً ومعداً للاستعمال .
- (٣) يغمض طرف السلك البلاatinي وهو بارد في حمض الهيدروكلوريك المركز ، ثم يغمض وهو مبتل بالحمض في الملح الصلب المراد تعرف شقه القاعدي .
- (٤) يوضع السلك وما عليه من الملح في المنطقة عديمة اللون في اللهب الموقد ويلاحظ اللون الذي يكتسبه اللهب .

- أ/ تكسب أيونات النحاس Cu^{2+} اللهب لوناً أخضرأ .
- ب/ تكسب أيونات الكالسيوم Ca^{2+} اللهب لوناً أحمرأ طويلاً .
- ج/ تكسب أيونات الصوديوم Na^+ اللهب لوناً أصفرأ ذهبياً .
- د/ تكسب أيونات البوتاسيوم K^+ اللهب لوناً بنفسجيأ .



الشكل رقم (١-٥)

موقد بنزن وشعلة اللهب المستخدم
في الكشف الجاف

تَهْرِين (١-٥)

(١) أ/ اكتب الصيغة الكيميائية لكل من :
كربونات الصوديوم - كبريتات الباريوم - كربونات الأمونيوم
الهيدروجينية .

ب/ اكتب الاسم الكيميائي لكل من :
 (NH_4NO_2) - $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ - (AgNO_3)

(٢) علل لما يأتي :
أ/ تعطي الكربونات الهيدروجينية مع التسخين نفس التفاعلات الخاصة
بالكربونات وهي باردة .

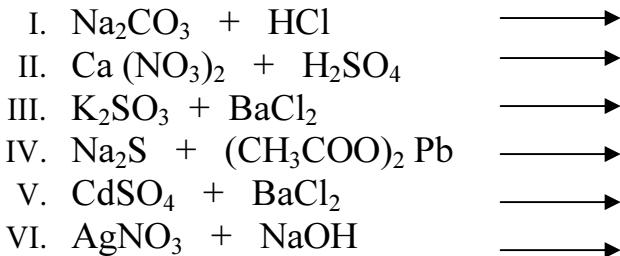
ب/ يصنف شق النترات ضمن الشقوق الحمضية في المجموعة الأولى ، بينما
يصنف شق النترات ضمن شقوق المجموعة الثانية .

(٣) اذكر التجارب التأكيدية التي تميز بها بين :
أ/ CO_3^{2-} و HCO_3^- .
ب/ NO_3^- و NO_2^- .
ج/ Br^- و I^- .

(٤) في كل مجموعة من مجموعات الحموض الآتية وضع الحمض الأقوى :

أ/ H_2CO_3 ، H_2SO_4 ، HCl .
ب/ H_2SO_4 ، HNO_3 ، HCl .
ج/ H_2SO_4 ، H_2CO_3 ، HBr .

(٥) أكمل المعادلات الآتية مع وزنها :



(٦) وضع باختصار الأساس الذي قسمت على أساسه الشقوق القاعدية إلى
مجموعات .

- ٧) لماذا يضاف محلول NH_4Cl في الكشف عن أيون Al^{3+} والذي يترسب على هيدروكسيد ؟
- ٨) يتفاعل المركب اللاعضوي (D) مع حامض الكبريتيك المخفف ليطلق غازاً يعطي راسباً أبيضاً بتفاعله مع محلول هيدروكسيد الكالسيوم . إضافة محلول كبريتات المغنيزيوم إلى المحلول (D) في الماء ينتج راسباً أبيضاً . يضفي (D) لوناً أصفرأ ذهبياً على لهب بنزن الأزرق . سُمّ (D) واكتب معادلات كيميائية لكل من التحولات الثلاثة التي وصفت أعلاه .
- ٩) اكتب الصيغة الكيميائية للمركب الذي يعزى إليه اللون في كشف الحلقة السمراء للنترات ، بالمعادلات الكيميائية فقط وضح كيف يتكون هذا المركب .
- ١٠ سُمّ أو اكتب الصيغة الكيميائية لكل من :
- أ/ المركب الذي يتكون عندما يضاف محلول كلوريد الباريوم إلى محلول فوسفات الصوديوم .
- ب/ مخصوص لا عضوي يعطي كشف الحلقة السمراء ويطلق غاز الأمونيا عندما يسخن مع محلول هيدروكسيد الصوديوم .
- ج/ شق حمضي يختزل محلول بيرمنجنات البوتاسيوم المحمضة .
- ١١) كيف تميز بالمعادلات الكيميائية بين :
- أ/ نترات البوتاسيوم ونتريت البوتاسيوم .
- ب/ كبريتيد الصوديوم وكبريتات الصوديوم .
- ج/ بروميد الصوديوم وiodide الصوديوم .

ط(٦) الفصل السادس التحليل الحجمي

Volumetric Analysis

(١-٦) مقدمة :

تناولنا في الوحدة السابقة من هذا الكتاب التحليل الكيميائي الكيفي ، وقد درسنا فيه كيفية التعرف على الأملاح غير العضوية بشقيها الحمضي والقاعدي ، ولم نتعرض للنواحي الكمية في التحليل الكيميائي ، وهو ما سنعرض لأحد أنواعه في هذه الوحدة، وهو التحليل الكمي الحجمي .
والهدف من التحليل الكمي عامه هو معرفة كمية المادة المعروفة نوعاً .
ولهذا النوع من التحليل الكيميائي عدة طرق منها :

(٢-٦) أولاً : التحليل الوزني :

ويعتبر التحليل الوزني من أبسط وأقدم طرق التحليل الكمي المعروفة . وقد ساهم مساهمة فعالة في وضع أساس علم الكيمياء في نهاية القرن الثامن عشر ، حيث كان الميزان الأداة الرئيسة التي اعتمد عليها في استنتاج قوانين حفظ الكثافة والنسب الثابتة والنسب المضاعفة ، وكذلك في استنتاج الأوزان الذرية للعناصر .
في هذا النوع من التحليل تؤخذ عينة معروفة الوزن وتحل بالماء ثم يرسب أحد مكوناتها على شكل مادة لا تذوب . يفصل هذا الراسب وينقى بقدر الإمكان ثم يجف ويوزن . ومن معرفة هذا الوزن يمكن تحديد المادة المراد تعبيئها كمياً .
وفيمما يلي مثال توضيحي لهذا النوع من التحليل :

وزرنت عينة من سبيكة النحاس الأصفر (تتكون من Cu و Zn) وكان وزنها ٩٣٤,٦ جرام . وبعد المعالجة الكيميائية أعطت هذه العينة بتفاعلها مع فوسفات الأمونيوم راسبًا من $ZnNH_4PO_4$. بعد عمليات التجفيف والتسخين للراسب أنتج في النهاية المركب $Zn_2P_2O_7$ الذي كان وزنه ٣٥٠,٢ جرام .
احسب النسبة المئوية لـ Zn في العينة المفحوصة .

الحل :

يمكن أن يمثل التفاعل الكلي الإجمالي غير المتوازن بالمعادلة :



الكتلة الجزيئية للمادة النهائية الناتجة $Zn_2P_2O_7 = 304,7$

في الجزء من هذه المادة الناتجة يوجد $2 \times 65,38 = 130,76$ وحدة وزنية من Zn .

في ٣٥٠٢ جرام من المادة الناتجة يمكن حساب كتلة Zn على النحو الآتي :

$$\text{كتلة } Zn \text{ في العينة} = \frac{65,38 \times 2 \times 0,3502}{304,7} = 0,1503 \text{ جرام .}$$

$$\text{النسبة المئوية لـ } Zn \text{ في العينة} = \frac{100 \times 0,1503}{0,9346} = 16,08 \%$$

تنصف طرق التحليل الوزني عموماً بالدقة . وبالفعل يمكن الوصول إلى درجات عالية من الدقة في بعض عمليات التحليل الوزني . لكن هذه الدقة تتناقص كلما نقص وزن العينة المفحوصة أو الراسب ، بحيث أن التحليل الوزني يصبح طريقة غير عملية في التحاليل بالغة الصغر .

(٣-٦) ثانياً : التحليل باستخدام الأجهزة (التحليل الآلي) :

وهو التحليل الكيميائي الذي يعتمد على استخدام الأجهزة ، ولن نتعرض لهذا النوع من التحليل إذ أن دراسته تتطلب خلفية علمية ليست متوفرة في هذا المستوى من دراستنا للكيمياء .

(٤-٦) ثالثاً : التحليل الحجمي :

بالمقارنة مع التحليل الوزني يتطلب التحليل الحجمي عمليات أقل ، ولذلك فإنه يتم بسرعة أكبر . بالإضافة إلى ذلك فإنه يتميز بالبساطة وسهولة الإجراء والدقة العالية في النتائج .

إنَّ المبدأ العام للتحليل الحجمي هو أن يضاف حجم يعين تجريبياً من محلول أول يحوي مادة معروفة التركيز إلى حجم معروف من محلول ثاني يحوي المادة المراد تعيين تركيزها ، بحيث تتفاعل معاً دون زيادة أو نقصان . وبمعنى آخر فإنه في التحليل الحجمي يتم تنفيذ تفاعل معين وفق العلاقة الكمية المحددة بمعادلة ذلك التفاعل . ويعرف محلول ذو التركيز المعروف بالمحلول القياسي .

أما عملية إضافة هذا محلول إلى محلول الثاني فتعرف بالمعايرة . (Titration)

من الواضح أنه في التحليل الحجمي يتم التعامل مع المحاليل ، لذا من الضروري في البداية الإلمام ببعض المصطلحات والمفاهيم الأساسية المستخدمة في هذا المجال :

المحلول (Solution) : هو خليط متجانس من مادتين أو أكثر هما المذاب (Solute) والمذيب (Solvent) ، ويشكل المذيب الجزء الأكبر من محلول .



المذاب : هو المادة ذات الكمية الأقل من مكونات محلول ويمكن أن تكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية .

المذيب : هو المادة ذات الكمية الأكثر من مكونات محلول ويمكن أن تكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية .

وإذا كان المذيب ماءً سمي محلول الناتج بالمحلول المائي .

(٥-٦) المحاليل :

(١-٥-٦) خواص المحاليل :

ليست جميع المخلوطات محلاليل . ويعود ذلك في الأساس إلى أن الأجسام الخليطة تختلف عن بعضها بحجم جسيمات أحد مكونات الخليط المبعثرة في المكون الآخر . فإذا خلطنا رملًا مع الماء تبعثرت حبيبات الرمل في الماء ، بحيث ترى هذه الحبيبات بالعين المجردة . ونلاحظ أن حبيبات الرمل تتربّس بعد فترة من الزمن . أما إذا أذبنا سكرًا في الماء ، فإن حبيبات السكر تختفي ويكتون محلول متجانس لا نستطيع أن نميزه - لا بالعين المجردة ولا بأقوى المجاهر العاديّة والمألوفة الاستخدام في المختبرات العاديّة - عن الماء النقى . وهذا محلول حقيقي تتبعّر فيه جزيئات السكر فيما بين جزيئات الماء . فصفة التجانس هي التي تميز محلول الحقيقي عن الخليط .

(٢-٥-٦) أنواع المحاليل :

يشمل تعريفنا للمحلول عدة أشكال محتملة للأزواج مذاب - مذيب . فالمحاليل الغازية تنشأ بإذابة غاز في آخر . أما المحاليل السائلة فإنها تنشأ بإذابة غاز أو سائل أو صلب في سائل . فإذا كان السائل المذيب هو الماء فيسمى محلول محولاً مائياً . أما محلول الصلب فإنه يتشكل من انتشار جسم صلب في جسم صلب آخر .

في الجدول رقم (٦-١) أنواع المحاليل المختلفة مع بعض الأمثلة .
وستقتصر دراستنا في هذه الوحدة على المحاليل المائية .

الجدول (٦-١) : أنواع المحاليل

نوع محلول	أمثلة
غاز في سائل	المياه الغازية
سائل في سائل	الكحول في الماء
صلب في سائل	السكر في الماء
غاز في غاز	الهواء
سائل في غاز	بخار الماء في الهواء (الرطوبة)
صلب في غاز	ذرات الغبار الدقيقة العالقة في الهواء
غاز في صلب	سبائك الهيدروجين والبلاتين
سائل في صلب	محلول الزئبق في الزنك (ملغم)
صلب في صلب	السبائك المعدنية

(٦-٥-٣) التركيز ووحداته :

تعتمد خواص المحاليل على تركيزها . فالمحلول المخفف هو الذي يحتوي كمية صغيرة من المذاب بالنسبة إلى المذيب . والمحلول المركز يحتوي كمية كبيرة من المذاب . و خواص المحاليل لا تتوقف على الكميات المطلقة للمادة الموجودة ، فمثلاً جرام من السكر يمكن أن يكون مذاباً في 100 سم^3 من الماء ، ونفس هذا الجرام من السكر يمكن أن يكون مذاباً في 250 سم^3 أو في 500 سم^3 أو حتى في لتر من الماء (اللتر يساوي 1000 سم^3 أو ديسيم³ واحد) . وفي كل هذه الحالات يكون الناتج محلول سكر في الماء ، إلا أن درجة " حلاوة " محلول السكري في كل حالة تختلف مما يعني أن الكميات المطلقة لأي من المذاب أو المذيب لا تحدد خواص محلول . ويطلق على الكمية النسبية لمادة في محلول اسم التركيز . ويمكن التعبير عن محلول بعدة طرق منها على سبيل المثال لا الحصر :

١) التركيز المولي الحجمي (المولاري) (Molarity) :

ويساوي عدد مولات المذاب في ديسيم³ من محلول .

$$\text{المولاري} (\text{م}) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم محلول مقدراً بـ ديسيم}^3}$$

فإذا كان عدد مولات المادة المذابة $1,0\text{ مول} / \text{ديسم}^3$ نقول إن محلول $1,0\text{ مولاري}$ أو $1,0\text{ م}$ حيث م ترمز لكلمة مولاري .

مثال (١-٦) :

أحسب مولارية محلول لحمض الفوسفور (V) H_3PO_4 يحوي الديسم^٣ منه ٤ جراماً من الحمض ، ولمحلول آخر يحوي ٩,٨٠ جرام من الحمض في ٥٠٠ سم^٣ . (كتلة المول من H_3PO_4 يساوي ٩٨ جرام) .

الحل :

$$\text{يتحوي محلول الأول} \quad \frac{٤٩ \text{ جرام}}{٩٨ \text{ جرام}} = ٠,٥ \text{ مول من الحمض في اللتر}$$

$$\text{فيكون التركيز :} \quad \frac{٠,٥ \text{ مول}}{١,٠ \text{ ديسم محلول}} = \frac{H_3PO_4}{H_3PO_4}$$

ويتحوي محلول الثاني $\frac{٩,٨٠ \text{ جرام}}{٩٨ \text{ جرام}} = ١,٠ \text{ مول من الحمض في ٥٠٠ سم}^3$ ، أي:

$$\frac{١,٠ \text{ مول}}{٥٠٠ \text{ سم}^3} = \frac{١٠٠٠ \times H_3PO_4}{H_3PO_4}$$

هذا محلول يمكن وصفه بعدة طرق :

$$\text{المحلول} \quad H_3PO_4 \text{ م}$$

$$\text{تركيز} \quad H_3PO_4 \text{ هو } ٠,٢٠ \text{ م}$$

مولارية محلول بالنسبة لـ H_3PO_4 هي $٠,٢٠ \text{ م}$ ،

تركيز H_3PO_4 يساوي $٠,٢٠ \text{ مول / ديسم}^3$ ،

يتضح من هذا المثال أنه لحساب التركيز المولي الحجمي (المولارية) لمحلول ما معلوم فيه وزن المادة المذابة وحجم محلول يمكن تطبيق العلاقة الآتية :

$$(1) \quad \boxed{\text{مولارية محلول} = \frac{\text{كتلة المادة المذابة بالграмм}}{\text{كتلة المول من المذاب بالграмм}} \div \text{حجم محلول بالديسم}^3}$$

وبما أن : $\frac{\text{كتلة المادة المذابة بالграмм}}{\text{كتلة المول من المذاب بالграмм}} = \text{عدد مولات المادة المذابة} ،$

فإن العلاقة السابقة تصبح :

$$(2) \quad \boxed{\text{مولارية محلول} = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{حجم محلول بالديسم}^3}}$$

مثال (٢-٦) :

أحسب كمية حمض الفوسفور (V) مقدرة بالمولات وبالجرامات الموجودة في ٢٥,٥ سم^٣ من محلول تركيزه ٠,١٧٥ م .

الحل :

يتضح من المعادلة رقم (٢) أن :
مولارية محلول \times حجمه بالديسم^٣ = عدد مولات المادة المذابة

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ مول} = \frac{٠,١٧٥ \times ٢٥,٥ \text{ سم}^٣}{١٠٠ \text{ سم}}$$

كتلة الحمض مقدراً بالجرامات = عدد مولات الحمض \times كتلة المول بالجرامات
 $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ جرام} = ٩٨ \times ٠,٠٠٤٤٦ = ٤٣٧$

مثال (٣-٦) :

ما هو التركيز المولاري للمحلول الناتج من إذابة ٢,٠٠ جرام من NaOH في كمية من الماء بحيث يصبح الحجم الناتج للمحلول ديسم^٣ واحداً؟

الحل :

$$\text{عدد مولات NaOH المذابة} = \frac{\text{كتلة المذابة بالграмм}}{\text{كتلة المول بالграмм}} = \frac{٢,٠٠ \text{ جرام}}{٤٠,٠ \text{ جرام}} = ٠,٠٥ \text{ مول .}$$

$$\therefore \text{التركيز المولاري} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم محلول بالديسم}^٣} = \frac{٠,٠٥}{١ \text{ ديسم}^٣} = ٠,٠٥ \text{ م .}$$

مثال (٤-٦) :

أحسب كتلة هيدروكسيد الصوديوم اللازم لتحضير نصف ديسم^٣ من محلول تركيزه ١,١ م .

الحل :

$$\begin{aligned} &\text{يمكن حساب عدد مولات NaOH المذابة في محلول :} \\ &\text{عدد المولات} = \text{التركيز المولاري} \times \text{حجم محلول بالديسم}^٣ \\ &= ١,١ \times ٠,٥ = ٠,٥ \text{ مول .} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{الكتلة} = \text{عدد المولات} \times \text{كتلة المول بالграмм .} \\ &= ٠,٥ \times ٤٠ = ٢٠ \text{ جرام .} \end{aligned}$$

مثال (٥-٦) :

كم جراماً من كربونات الصوديوم يلزم لتحضير ٣ ديسمٌ من محلول له تركيز ١٠٪ م؟

الحل :

٣ ديسمٌ من محلول ذي التركيز ١٠٪ تحتوي على $3 \times 0,1 = 0,3$ مول من كربونات الصوديوم .

كتلة كربونات الصوديوم = عدد المولات \times كتلة المول بالجرامات

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \times 0,3 = 31,8 \text{ جرام}$$

(٢) التركيز معبراً عنه بكتلة المذاب بالكيلوجرام (أو الجرام) في الديسمٌ :
حيث يعبر عن هذا التركيز بكتلة المذاب بالكيلو جرام (أو الجرام) في اللتر من محلول . وعلى سبيل المثال عند القول إن محلولاً تركيزه ١٠٪ جرام/ديسمٌ فإن ذلك يعني أن هناك ١٠ جرام من المادة مذابة في واحد ديسمٌ من محلول .

(٣) النسبة المئوية الوزنية :

وهي النسبة المئوية التي يساهم فيها المذاب في كتلة محلول الكلية ، أي أنها تساوي :

$$\frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة محلول}} \times 100$$

مثال (٦-٦) :

يحتوي محلول ملح الطعام على ٥٪ بالكتلة من ملح الطعام ، و ٩٥٪ ماء . كم جراماً يلزم من هذا محلول للحصول على ٨٠ جراماً من ملح الطعام .

الحل :

نفرض أن كتلة محلول = س جرام ،

$$\frac{5}{100} = \frac{80}{س}$$

$$س = \frac{100 \times 80}{5} = 1600 \text{ جرام من محلول ملح طعام .}$$

(٤) النسبة المئوية الحجمية :

قلما تستعمل هذه النسبة في العمل العلمي ولكن لها أهميتها التجارية .
والمقصود هنا مقارنة حجم المكون (المذاب) النقي مع حجم محلول الناتج .

$$\text{النسبة المئوية الحجمية} = \frac{\text{حجم المذاب}}{\text{حجم محلول}} \times 100$$

فعنديما يقال مثلاً أن محلولاً من الكحول تركيزه ١٢٪ حجماً فهذا يعني أن كل ١٠٠ سم^٣ من هذا محلول تحتوي على ١٢ سم^٣ من الكحول النقي .

(٤-٥-٦) محلول القياسى :

عندما يكون لدينا محلول معلوم التركيز (المولارية) فإن هذا محلول يسمى محلولاً قياسياً فال محلول القياسى إذن هو محلول الذي يحتوى حجم محدد منه على كتلة معلومة من المادة المذابة .

ولتحضير محلول القياسى لا بد من إضافة كتلة معينة من المادة المذابة في حجم معين من محلول . وستستخدم الدوارق الحجمية عادة لتحضير محلول القياسى . والدوارق الحجمية ذات أحجام مختلفة، فقد تكون سعتها لترأ أو ٥٠٠ سم^٣ أو ٢٥٠ سم^٣ أو ١٠٠ سم^٣ أو أقل من ذلك .

عند استخدام الدورق الحجمي لتحضير محلول قياسي تؤخذ كتلة محددة من المادة المراد تحضير محلول قياسي لها بواسطة ميزان حساس ، وتذاب هذه الكتلة في ماء مقطر داخل الدورق الحجمي ، ولعمل محلول حجمه مساو لسعة الدورق الحجمي يجب ملء الدورق بالمحلول إلى العلامة عند عنق الدورق ليعطي الحجم الصحيح .

(٧-٦) مثال :

أحسب الكتلة المطلوبة من كربونات الصوديوم اللامائية (Na2CO3) لتحضير محلول قياسي تركيزه ١ م في دورق حجمي سعته ديسم^٣ .

الحل :

محلول قياسي من (Na2CO3) تركيزه ١ م و حجمه ديسم^٣ يعني أن مولاً واحداً من المذاب يحتويها محلول .
المول الواحد من (Na2CO3) لكتلة ١٠٦ جرام .

مثال (٨-٦) :

أحسب التركيز المولاري لمحلول قياسي من (Na_2CO_3) تم تحضيره بإذابة ١٠٠,٦ جرام من المادة الصلبة في دورق حجمي سعة ٢٥٠ سم^٣.

الحل :

$$100,6 \text{ جرام من } (\text{Na}_2\text{CO}_3) \text{ تمثل } \frac{10,6}{106} = 0,1 \text{ مول من } (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$\therefore \text{مولارية محلول الناتج} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم محلول بالديسمتر}} =$$

$$= \frac{1000 \times 0,1}{250} = 0,4 \text{ م.}$$

إذن لحساب الوزن المطلوب من مادة ما ليعطى محلولاً بتركيز مولاري معين لا بد من معرفة كتلة المول من تلك المادة (الكثافة الجزيئية الجرامية) وحجم محلول الذي سيتم تحضيره . ولكن هل يمكن أن ينطبق هذا على جميع المواد لتحضير محليل قياسية ؟

هناك مواد معينة هي التي تستخدم لعمل المحاليل القياسية بالطريقة السابقة الذكر وتوصف هذه المواد بأنها مواد قياسية أولية .

وليس من السهل دوماً تحضير محلول قياسي بتركيز موثوق بدءاً من مادة صلبة أو محلول مركز معين . ويعود ذلك في أغلب الأحيان إلى كون المادة التي نبدأ بها ذات نقاوة غير مؤكدة ، أو أنها تحتوي على كميات مختلفة من الماء أو أنها تمتص الرطوبة أو (CO_2) من الجو عند تناولها . في مثل هذه الأحوال يحضر محلول بتركيز يقارب التركيز المطلوب ثم يعين التركيز الدقيق للمادة المذابة بعملية مقاييسة (Standardization) بواسطة مادة قياسية أولية . ومثل هذه المادة المرجعية يجب أن تتحقق عدة شروط :

- أ/ أن تكون ذات نقاوة عالية (١٠٠ %) أو قريبة من ذلك .
- ب/ أن يكون تفاعلاً مع المادة المراد مقاييسها تفاعلاً محدداً يخضع لمعادلة كيميائية معروفة .
- ج/ ألا يتضمن تناولها أي صعوبات ، وأن تكون متوفرة على أوسع نطاق ممكن .
- د/ يفضل أن يكون كتلتها الجزيئية مرتفعاً بحيث لا تؤدي عدم دقة الوزن إلى أخطاء لا يمكن تجااهلها .

يعتبر حمض الهيدروكلوريك أكثر الحموض استعمالاً في معايرات التعادل. ويأتي بعده في الاستعمال (H_2SO_4) و (HClO_4) . وعملياً يحضر محلول من (HCl) بتركيز يقرب من المطلوب بدءاً من محلول (HCl) المركز الذي تعرف كافته وتتركيزه الوزني المئوي ، ثم يعين تركيزه بدقة بعملية معايرة (مقايسة) تستخدم فيها مادة (قاعدة) قياسية أولية .

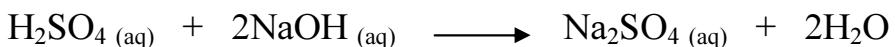
أهم المواد القياسية الأولية المستعملة لمقاييس المحاليل الحمضية السابقة كربونات الصوديوم والبوراكس . وستعمل لهذا الغرض كربونات الصوديوم اللامائة (Na_2CO_3) شديدة النقاوة والتي توجد في شكل مسحوق . تسخن هذه المادة في فرن حتى الدرجة 285°C لمدة نصف ساعة على الأقل ، الأمر الذي يضمن إزالة أي رطوبة فيها، كما يؤدي إلى تحويل أي آثار من (NaHCO_3) إلى (Na_2CO_3) . توزن الكمية المطلوبة حالاً بعد التبريد وتذاب في الحجم المطلوب من الماء . يعادي حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول الكربونات .

أما البوراكس الذي يستعمل أيضاً كمادة قياسية أولية فهو تترابورات الصوديوم الذي يحتوي على عشرة جزيئات من ماء التميي (التبلر) $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ وهو عبارة عن ملح لحمض ضعيف جداً يتفاعل في المحاليل مع الحموض القوية وفق المعادلة :



(٦-٦) التحليل الحجمي والمعايرة :

تهدف المعايرة إلى إضافة كمية معينة من المحلول القياسي مكافئة كيميائياً لكمية المجهول المراد معايرته وهذا يعني أن النسبة المولية للمحلول القياسي المضاف مطابقة للنسبة المولية في معادلة التفاعل الحاصل . ففي معايرة حمض (H_2SO_4) بواسطة محلول (NaOH) :



يجب إضافة مولين من NaOH مقابل كل مول من H_2SO_4 . وإضافة أي كمية لا تتفق مع هذه النسبة ستؤدي حتماً إلى نتائج خاطئة .

تفاعل المعايرة يمكن أن يكون من أحد الانواع الآتية :

- أ/ تفاعل تعادل حمض بقاعدة .
- ب/ تفاعل مادة مؤكسدة مع مادة مختزلة (الأكسدة والاختزال) .
- ج/ تفاعل ترسيب مادة بأخرى .

وهناك تفاعلات من أنواع أخرى يمكن أن تجرى فيها المعايرة سنتعرف بها لاحقاً عند تقدمك في دراسة الكيمياء .

- وفي جميع الأحوال ولإجراء المعايرة يجب أن يتوافر الشرطان التاليان في تفاعل المعايرة :
- أن يكون التفاعل بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة لتحديد النسبة المولية لكل من المتفاعلين .
 - يجب أن يستدل على نهاية التفاعل بتغيير مرئي (في لون محلول أو ظهور راسب أو خلافه) وذلك لتحديد نقطة نهاية التفاعل . وفي معظم معايرات التعادل بين الحمض والقواعد تستخدم المشرارات اللونية أو الأدلة لتحديد نقطة النهاية .

(٦-٦) الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل :

الأدلة عبارة عن مواد كيميائية (عضوية غالباً) تتميز بتغير لونها عند تغير الوسط الذي توجد فيه وتستخدم في معايرات التعادل بين الحمض والقواعد للاستدلال على نقطة النهاية للتفاعل .

ويوجد عدد كبير من الأدلة التي يمكن استخدامها في تفاعلات التعادل . ويعتبر الدليل مناسباً إذا كان يحدث له تغيير محدد في لونه في اللحظة التي توجد فيها كميات متكافئة من الحمض والقاعدة ، أي عند نقطة التكافؤ (النهاية) .

الجدول رقم (٦-٦) يوضح بعض الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل وألوانها في الوسط الحمضي والقاعدي .

جدول رقم (٦-٦) : بعض الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل .

نوع المعايرة التي يستخدم فيها	اللون في الوسط القاعدي	اللون في الوسط الحمضي	الدليل
حمض قوي/قاعدة قوية	أزرق	أحمر	عابد الشمس (Litmus)
حمض قوي/قاعدة ضعيفة	أصفر	أحمر	الميثيل البرتقالي (Methyl orange)
حمض ضعيف/قاعدة قوية	أحمر وردي	عديم اللون	الفينوفثالين

(٨-٦) الأدوات المستخدمة في المعايرة :

(١-٨-٦) السحاحة :

عبارة عن أنبوبة زجاجية مدرجة مفتوحة الطرفين إلا أن الطرف الأسفل مسحوب ومجهز بصمام أو مشبك أو صنبور يمكن بواسطته التحكم في حجم محلول المسحوب منه . تتفاوت السحاحات في أحجامها ولكن الغالب في المعايرات العادية هو استخدام سحاحة سعتها ٥٠ سم^٣ ، يبدأ تدرجها من أعلى بالصفر وينتهي عند الطرف الأسفل . انظر الشكل رقم (٦-١) ج . تستخدم السحاحة عادة لقياس حجم محلول يتفاعل مع محلول يوجد في دورق المعايرة تم تحديد حجمه مسبقاً . لذا فإن السحاحة تتميز بأنها يمكن في أي لحظة إيقاف سحب محلول منها بواسطة الصمام الذي يتحكم في فتحتها من أسفل .

عند استخدام السحاحة ينبغي مراعاة الآتي :

- ١/ يتم غسلها جيداً بالماء مرتين أو ثلاثة ، ثم مرتين بالماء المقطر . ويتم غسلها أخيراً مرتين على الأقل بقليل من محلول الذي سيوضع فيها .
لماذا يتم غسل السحاحة بالمحلول الذي سيوضع فيها عند إجراء المعايرة ؟
٢/ تملأ السحاحة بالمحلول الذي سيوضع فيها باستخدام قمع مناسب إلى حد أعلى من علامة الصفر ، ثم يفتح الصمام من أسفل إلى أن يصبح أدنى سطح للمحلول بداخلها محازياً لعلامة الصفر ، مع ملاحظة طرد أي فقاعات من الهواء بداخلها تظهر أثناء صب محلول بداخلها خصوصاً في الجزء أسفل الصمام .
٣/ تتم إزالة أي نقاط من محلول خارج السحاحة بعد قفل الصمام خاصة في الجزء الأسفل منها .
٤/ بعد الانتهاء من استخدام السحاحة (بعد انتهاء المعايرة) يسحب ما بقي فيها من محلول ثم تغسل جيداً بالماء المقطر وتثبت منكسة على الحامل .

(٢-٨-٦) الماصة : (انظر شكل (٦-١) ب)

أنبوبة زجاجية مفتوحة الطرفين ، أسفلها مسحوب في شكل أنبوبة شعرية ضيقة ، في وسطها انفاخ وبها علامة في الجزء الأعلى تدل على سعتها . وتخالف في سعتها التي تتراوح بين ٥ إلى ٥٠ سم^٣ ، إلا أن السعة ٢٥ سم^٣ يغلب استخدامها في المعايرات العادية . وتكتب سعة الماصة عادة في وسطها المنافق .

ما ينبغي مراعاته عند استخدام الماصة :

١/ يجب غسلها جيداً بالماء ثم بالماء المقطر مرتين على الأقل . ويتم غسلها بقليل من محلول المراد امتصاصه بواسطتها .

لماذا يتم غسل الماصة بال محلول الذي سينقل بواسطتها ؟

٢/ عند استخدامها لنقل الحجم المحدد من محلول يوضع الطرف الأسفل من الأنبوة داخل محلول (من الأفضل أن يكون في كأس زجاجي) ثم يمتص محلول بواسطة الفم أو بأداة ماصة مخصصة لهذا الغرض إلى مستوى أعلى بقليل من العلامة الموجودة في الجزء الأعلى من الماصة . لا بد من الحذر هنا خوفاً من أن يتم امتصاص محلول إلى داخل الفم .

٣/ يتم إغلاق فتحة الجزء الأعلى من الماصة بواسطة الإصبع السبابية ثم تسحب الماصة من محلول الذي تم الامتصاص منه .

٤/ يتم تخفيف الضغط على الفتحة العليا بحيث يسمح لنقطات من محلول أن تنساب من الجزء الأسفل إلى أن يصبح أدنى سطح للمحلول بداخلها محازياً للعلامة المحددة لسعة الماصة .

٥/ يوضع الجزء الأسفل من الماصة داخل دورق المعايرة ويترك محلول بداخلها لينساب تلقائياً في الدورق وذلك عن طريق رفع الأصبع عن الفتحة العليا . وبعد انسياط محلول يلامس طرف الماصة بجدار دورق المعايرة بهدوء . لا ينفع داخل الماصة للإسراع بانسياط محلول من داخلها بل يترك محلول لينساب تلقائياً .

٦/ عند الانتهاء من استخدام الماصة تغسل جيداً بالماء المقطر .

(٦-٣) دورق المعايرة : (انظر شكل (٦-١) د) :

دورق مخروطي الشكل ذو أحجام مختلفة ولكن الغالب استخدامه في المعايرات هو الدورق ذو السعة ٢٥٠ سم^٣ . يوضع في دورق المعايرة محلول ذو الحجم المحدد والذي تم نقله بواسطة الماصة .

ما ينبغي مراعاته عند استخدام دورق المعايرة :

١/ يتم غسل الدورق جيداً بالماء والماء المقطر قبل أن ينقل إليه محلول المراد وضعه فيه .

لماذا لا يتم غسل دورق المعايرة بقليل من محلول الذي سيوضع فيه كما ينبغي ذلك في حالي السباحة والماصة ؟

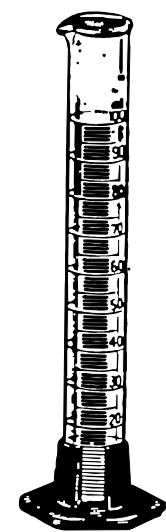
٢/ بعد الانتهاء من عملية المعايرة يتم التخلص من الخليط الذي بداخله ويغسل جيداً بالماء .

(٤-٦) أسطوانة القياس : (انظر شكل (٦-١))

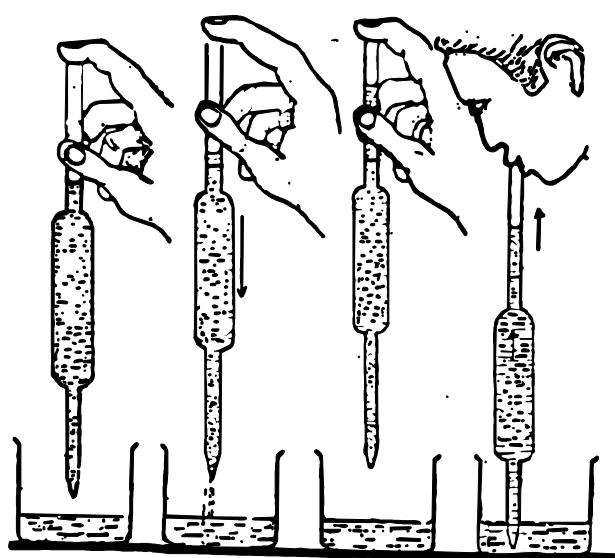
أسطوانة زجاجية مدرجة تستخدم لقياس أحجام المحاليل . الأحجام المأخوذة بواسطة أسطوانة القياس لا تعتبر أحجاماً مقيسة بدقة ، لذلك تستخدم عادة لأخذ أحجام تقريبية .

بعض التوجيهات التي يجب مراعاتها عند إجراء المعايرة :

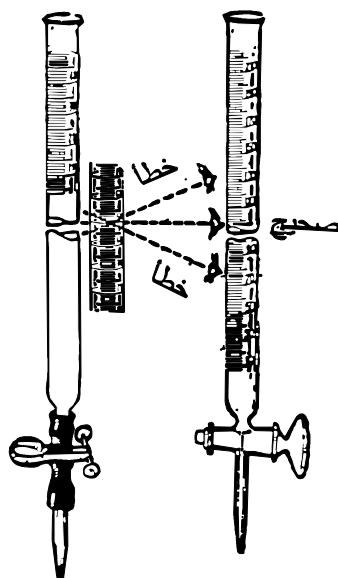
١. عند ملء الساحة بالمحلول المراد وضعه فيها يجب استخدام قمع مناسب تم غسله جيداً بالماء المقطر . يتم إبعاد القمع بعد ملء الساحة وقبل أن يتم ضبط سطح المحلول داخل الساحة مع الصفر .
٢. عند أخذ القراءة من الساحة يراعى أن يكون مستوى عين الشخص الذي يقرأ مجازياً لأسفل سطح المحلول داخل الساحة .
٣. يجب أن تؤخذ القراءة من الساحة إلى الكسر العشري الثاني من السم^٣ إلى أقرب ٠,٠٥ .
٤. عند نقل المحلول بواسطة الماصة يجب ألا ينفلت مباشرة من الزجاجة التي تستخدم لحفظ ذلك المحلول ، ولكن يجب استخدام كأس نظيف ذي سعة مناسبة لنقل المحلول .
٥. عند نقل المحلول بواسطة الماصة إلى دورق المعايرة يجب ألا ينفع داخل الماصة ولا ترتج بشدة للإسراع في انسياط المحلول من الماصة ، بل يترك لينساب تلقائياً . تبقى في العادة نقطة أو نقطتان في الجزء الأسفل من الساحة بعد تفريغ ما تحتويه من محلول في دورق المعايرة . وهاتان النقطتان المتبقيتان لا ينبغي أن نجدهما لإنزالهما لأن ما يتبقى من محلول قليل داخل الماصة بعد ملامستها بهدوء للسطح الداخلي لدورق المعايرة غير محسوب في سعة الماصة .
٦. يضاف الدليل إلى المحلول في دورق المعايرة في شكل قطرة واحدة أو قطرتين فقط .
٧. يوضع دورق المعايرة أسفل الساحة بعد ضبط المحلول في الساحة عند الصفر بحيث يكون جزء من أسفل الساحة داخل دورق المعايرة مما يضمن أن جميع المحلول الذي سيتم سحبه من الساحة سوف ينساب إلى داخل دورق المعايرة .
٨. يضاف المحلول من الساحة بإتقان مع تحريك دورق المعايرة باستمرار أثناء إضافة المحلول من الساحة للتتأكد من الخلط الجيد للمحلولين المتفاعلين .



(١) اسطوانة القياس .



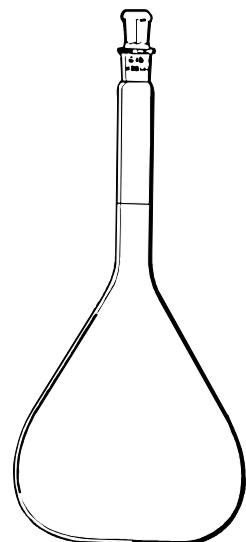
(ب) الماصة وكيفية استخدامها .



(ج) السحاحة وطريقة القراءة الصحيحة .

(د) دورق المعايرة .

شكل (٦-١)

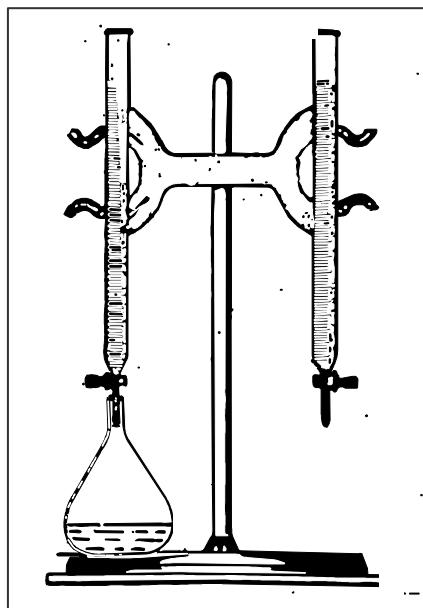


٩. عند الاقتراب من نقطة النهاية يضاف المحلول قطرة قطرة ، مع التوقف بعد إضافة كل قطرة وملاحظة التغير في لون الدليل .
١٠. قبل اعتبار نقطة النهاية يجب غسل جدار دورق المعايرة بقليل من الماء المقطر باستخدام قارورة الغسيل وذلك للتأكد من أن جميع القطرات المضافة من المحلول في الساحة قد أضيفت فعلاً للمحلول في دورق المعايرة .
١١. عند الوصول إلى نقطة النهاية يتم قفل صمام الساحة جيداً وتؤخذ القراءة النهائية من الساحة .
١٢. تجرى المعايرة ثلاثة مرات على الأقل وإلى أن يتم الحصول على قراءتين متتاليتين لحجم المحلول المسحوب من الساحة بحيث لا يزيد الفرق بينهما عن ٠,١ سم^٣ ، ثم يؤخذ متوسط الحجم لهاتين القراءتين .
١٣. يجب أن تسجل نتائج المعايرة فور إجرائها على النحو الآتي :
-
المحلول في دورق المعايرة :
سعدة الماصة :
الدليل المستخدم :
التغير في لون الدليل عند نقطة النهاية :

تسجل قراءات الساحة في جدول على النحو الآتي :

رقم التجربة	القراءة الابتدائية للساحة	القراءة النهائية للساحة	حجم المحلول المسحوب
١
٢
٣
٤

متوسط حجم المحلول المسحوب من الساحة =
 الشكل رقم (٦-٦) يوضح الجهاز المستخدم في تجربة المعايرة .



شكل (٢-٦) : الجهاز المستخدم في تجربة المعايرة

(٩-٦) العلاقة بين حجمي ومولاريتي المحلولين المتفاعلين في التحليل الحجمي :

لقد اتضح لك أنه عند إجراء المعايرة يتم قياس حجم أحد المحلولين المتفاعلين (من الساحة) وضافته إلى حجم محدد من المحلول الآخر عند نهاية التفاعل ، فإذا كان أحد المحلولين قياسياً (مولاريته معلومة) فهل يمكن عندئذ حساب مولاريية المحلول الآخر ؟

لاستنتاج العلاقة بين حجمي ومولاريتي المحلولين المتفاعلين يمكنك النظر إلى نتائج بعض تجارب المعايرة .

التجربة (١) : معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم (في دورق المعايرة) مع محلول حمض الهيدروكلوريك (في الساحة) .



معادلة التفاعل :
النسبة المولية بين المحلولين :

تلخص نتائج المعايرات في الجدول رقم (٣-٦) .

الجدول رقم (٦-٣)

رقم المعايرة	حجم القاعدة سم ^٣	مولارية القاعدة م١	محلول هيدروكسيد الصوديوم	محلول حمض الهيدروكلوريك
١	١٠	١	١٠	١ م ب = مolarية الحمض
٢	٢٠	٠,٢٥	٠,٢٥	٠,١٢٥
٣	٥٠	٠,٥٠	٠,٥٠	٢,٥

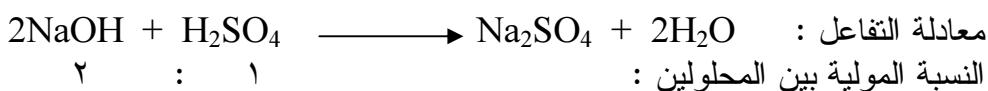
يمكننا من البيانات المسجلة في الجدول الذي يلخص نتائج المعايرات حساب عدد مولات كل من القاعدة والحمض المتقاعلين في كل معايرة على النحو الوارد أدناه وفقاً للعلاقة : الحجم باللتر × المolarية = عدد المولات . وبمعرفة عدد مولات كل من الحمض والقاعدة حسابياً يمكن استنتاج النسبة بينهما في الجدول رقم (٤-٤) .

الجدول رقم (٤-٤)

رقم المعايرة	عدد مولات القاعدة $\text{ح ب} \times \text{م ب} = \text{س مول}$	عدد مولات الحمض $\text{ح ب} \times \text{م ب} = \text{ص مول}$	النسبة بينهما س : ص
١	$٠,٠١ = \frac{١ \times ١٠}{١٠٠٠}$	$٠,٠١ = \frac{١ \times ١٠}{١٠٠٠}$	١ : ١
٢	$٠,٠٠٥ = \frac{٠,١٢٥ \times ٤٠}{١٠٠٠}$	$٠,٠٠٥ = \frac{٠,٢٥ \times ٢٠}{١٠٠٠}$	١ : ١
٣	$٠,٠٢٥ = \frac{٢,٥ \times ١٠}{١٠٠٠}$	$٠,٠٢٥ = \frac{٠,٥ \times ٥٠}{١٠٠٠}$	١ : ١

يمكننا مما سبق أن نستنتج أن :

- (١) $\text{ح ب} \times \text{م ب} \times \text{ص} = \text{ح ب} \times \text{م ب} \times \text{س}$
- (٢) أن تعادل محلول هيدروكسيد الصوديوم مع محلول حمض الهيدروكلوريك يتم بنسبة ١ : ١ مول لكل منها ، وهو ما يتفق مع المعادلة الكيميائية للتفاعل . التجربة (٢) : معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم (في دورق المعايرة) مع محلول حمض الكبريتิก (في السحاحة) .



تلخص نتائج المعايرات في الجدول رقم (٥-٦) :

الجدول رقم (٥-٦)

رقم المعايرة	محلول هيدروكسيد الصوديوم = NaOH	محلول حمض الكبريتيك = H_2SO_4	مolarية القاعدة = M_1	مolarية الحمض = M_2
١	١٠	١	١	٥
٢	٢٠	١	٢٠	١٢,٥
٣	٥٠	٠,٠٥	٥٠	١٢,٥

من نتائج المعايرات المسجلة في الجدول رقم (٥-٦) يمكننا استنتاج النسبة بين مولات كل من القاعدة والحمض ($\text{S} : \text{C}$) كما في الجدول رقم (٦-٦) .

الجدول رقم (٦-٦)

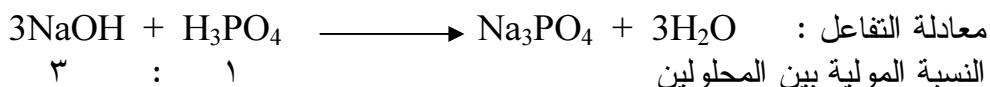
رقم المعايرة	عدد مولات القاعدة = S mol	عدد مولات الحمض = C mol	النسبة بينهما $\text{S} : \text{C}$
١	$0,01 = \frac{1 \times 10}{1000}$	$0,005 = \frac{1 \times 5}{1000}$	$1 : 2$
٢	$0,02 = \frac{1 \times 20}{1000}$	$0,01 = \frac{0,8 \times 12,5}{1000}$	$1 : 2$
٣	$0,0025 = \frac{0,05 \times 50}{1000}$	$0,00125 = \frac{0,1 \times 12,5}{1000}$	$1 : 2$

يمكننا أن نستنتج من هذه التجربة أيضاً أن :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{M}_1 \times \text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{M}_2 \times \text{C}$$

وهذا يعني أن تعادل محلول هيدروكسيد الصوديوم مع محلول حمض الكبريتيك يتم بنسبة $2 : 1$ ، وهو ما يتفق كذلك مع النسبة المولية من معادلة التفاعل بينهما.

التجربة (٣) : معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم (في دورق المعايرة) مع محلول حمض الفوسفوريك (في السحاحة) .



تلخص نتائج المعايرات في الجدول رقم (٧-٦) :

الجدول رقم (٧-٦)

رقم المعايرة	محلول هيدروكسيد الصوديوم حجم القاعدة سم³	محلول حمض الفوسفوريك مولارية الحمض	محلول حمض	رقم المعايرة
١	١٠	١,٠٠	١٠	٠,٣٣٣
٢	٢٠	٠,٥٠	١٠	٠,٣٣٣
٣	٥٠	٦,٠٠	١٠٠	١,٠٠

من نتائج المعايرات المسجلة في الجدول رقم (٧-٦) يمكننا استنتاج النسبة بين مولات كل من القاعدة والحمض (س : ص) كما في الجدول رقم (٨-٦) .

الجدول رقم (٨-٦)

رقم المعايرة	عدد مولات القاعدة $\frac{ح_١ \times م_١}{ح_٢ \times م_٢} = س مول$	عدد مولات الحمض $ح_٢ \times م_٢ = ص مول$	النسبة بينهما س : ص
١	$\frac{٠,٠١}{٠,٠٣} = \frac{١ \times ١٠}{٣ \times ١٠٠}$	$٠,٣ = \frac{٠,٣ \times ١٠}{٠,١ \times ١٠٠}$	١ : ٣
٢	$\frac{٠,٠١}{٠,٠٥} = \frac{١ \times ١٠}{٥ \times ٢٠}$	$٠,٢ = \frac{٠,٢ \times ٢٠}{٠,١ \times ١٠٠}$	١ : ٣
٣	$٠,٣ = \frac{٠,٣ \times ٥٠}{٠,١ \times ١٠٠}$	$٠,١ = \frac{٠,١ \times ١٠٠}{٣ \times ١٠}$	٣ : ١

يمكننا أن نستنتج من هذه التجربة أيضاً أن :

$$ح_١ \times م_١ \times ص = ح_٢ \times م_٢ \times س$$

وهذا يعني أن تعادل محلول هيدروكسيد الصوديوم مع محلول حمض الفوسفوريك يتم بنسبة ٣ : ١ ، وهو ما يتفق مع النسبة المولية من معادلة التفاعل بينهما .

لقد تأكد من نتائج التجارب الثلاث السابقة أن نسبة مولات القاعدة لمولات الحمض عند التعادل في أي من المعايرات المشار إليها تطابق النسبة المولية المأخوذة من معادلة التفاعل الموزونة .

كما اتضح أن :

$$\text{حجم القاعدة} \times \text{مولاريتها} \times \text{عدد مولات الحمض}$$

$$= \text{حجم الحمض} \times \text{مولاريته} \times \text{عدد مولات القاعدة}$$

$$\text{أو : } H_A \times M_A \times S = H_B \times M_B \times S$$

وبقسمة طرفي العلاقة على S ص ينتج أن :

$$\frac{H_A \times M_B}{S} = \frac{H_A \times M_A}{S}$$

وهذا يعني أنه عند التعادل فإن :

$$\frac{\text{حجم القاعدة} \times \text{مولاريتها}}{\text{نسبة مولاتها (من المعادلة الموزونة)}} = \frac{\text{حجم الحمض} \times \text{مولاريتها}}{\text{نسبة مولاته (من المعادلة الموزونة)}}$$

يمكن الوصول إلى هذه القاعدة حسابياً على النحو الآتي :
عند افتراض حدوث تفاعل بين المادتين (أ) و (ب) ، وعند تمثيل التفاعل
بينهما بمعادلة فإن :

$$S \text{ مول من (أ)} + S \text{ مول من (ب)} \longleftrightarrow \text{نواتج}$$

أي أن النسبة المولية بينهما (من معادلة التفاعل) هي $S : S$.

فإذا كان حجم المحلول المأخوذ من (أ) = $H_A \text{ سم}^3$
وكان حجم المحلول المأخوذ من (ب) = $H_B \text{ سم}^3$ عند نهاية التفاعل .

وبافتراض أن مolarية المحلول (أ) = M_A
ومolarية المحلول (ب) = M_B

فإن :

$$\text{عدد مولات (أ) المتفاعلة} = \frac{H_A \times M_A}{1000} = S$$

$$\text{عدد مولات (ب) المتفاعلة} = \frac{H_B \times M_B}{1000} = S$$

∴ $S \text{ مول من (أ)} \text{ يعادل } S \text{ مول من (ب)}$

فإن 1 مول من (أ) يعادل $\frac{S}{M_A}$ مول من (ب)

$$\frac{\frac{H_A \times M_A}{1000}}{\frac{1000}{H_A \times M_A}} \div \frac{\frac{H_B \times M_B}{1000}}{\frac{1000}{H_B \times M_B}} = \frac{S}{S}$$

$$H_B \times M_B \times S = H_A \times M_A \times S$$

بقسمة طرفي المعادلة على S

$$\frac{H_A \times M_A}{S} = \frac{H_B \times M_B}{S}$$

وهي نفس النتيجة التي تم التوصل إليها تجريبياً .

إذن عند إجراء المعايرة بين محلولين أحدهما قياسي (معلوم المolarية) وبمعرفة حجمي المحلولين المتفاعلين عند إجراء المعايرة وبكتابة المعادلة الرمزية الموزونة للتفاعل بينهما يمكن إيجاد مolarية المحلول الآخر .

(٦-١٠) تجرب على المعايرات :

معاييرات التعادل :

إيجاد مolarية حمض الهيدروكلوريك باستخدام محلول قياسي من كربونات الصوديوم .

الأساس النظري :

تفاعل كربونات الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك المخفف طبقاً للمعادلة الآتية :



المواد الازمة :

- ١) محلول كربونات الصوديوم القياسي مolarيته تساوي $0,25\text{ M}$.
- ٢) محلول حمض الهيدروكلوريك مجهول التركيز .
- ٣) محلول الميثيل البرتقالي (دليل) .

طريقة العمل :

- ١) تنتقل بالماصة 25 سم^3 من محلول كربونات الصوديوم إلى دورق المعايرة ثم تضاف قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقالى (مع تجنب استخدام زيادة من الدليل ، حيث أن ذلك يعقد الحكم على نقطة التعادل بدقة) .
- ٢) يضاف الحمض من السحاحة تدريجياً ، مع التحريك المستمر لدورق المعايرة وقرب نقطة التعادل يضاف الحمض قطرة قطرة و يتم غسل الجدران الداخلية لدورق المعايرة بالماء المقطر بوساطة زجاجة الغسيل . يستدل على اقتراب نقطة التعادل من ملاحظة أن اللون الأحمر الذي يتكون حول قطرات الحمض المتتساقطة من السحاحة لا يختفي بسرعة عند تحريك محلول في دورق المعايرة ، مثل ما كان يحدث في بدء عملية المعايرة .
تستمر إضافة الحمض حتى يتغير لون محلول في دورق المعايرة من اللون الأصفر إلى الأحمر الباهت وعندها تؤخذ قراءة السحاحة .
- ٣) تكرر التجربة مرتين أو ثلاثة ، وتدون النتائج في جدول ثم يؤخذ متوسط القراءات مع استبعاد القراءة التي تختلف كثيراً عن البقية .

فيما يلي نموذج لكيفية تدوين النتائج :

- المحلول في السحاحة : محلول حمض الهيدروكلوريك .
- المحلول في دورق المعايرة : محلول كربونات الصوديوم .
- سعة الماصة : 25 سم^3
- الدليل المستخدم : الميثيل البرتقالى .
- القراءة من السحاحة (بالسم 3) :

رقم المعايرة	القراءة عند البداية	القراءة عند النهاية	حجم الحمض المأخوذ
١	٠,٠٠	٢٥,٥٠	٢٥,٥٠
٢	١٠,٠٠	٣٥,١٠	٢٥,١٠
٣	٥,٠٠	٣٠,٠٥	٢٥,٠٥

طريقة الحساب :

$$\text{متوسط الحجم المأخوذ من الحمض} = \frac{٢٥,٠٥ + ٢٥,١٠}{٢} = ٢٥,٠٧٥ \text{ سم}^3$$

من معادلة التفاعل : $S = 1 , C = 2$

$$\frac{\text{ح ب} \times \text{م ب}}{\text{ص}} = \frac{\text{ح ا} \times \text{م ا}}{\text{س}}$$

$$\frac{\frac{\text{ح ب} \times \text{م ب}}{2} \times ٠,٠٧٥}{٢} = \frac{٠,٠٢٥ \times ٢٥}{١}$$

$$\frac{٢ \times ٠,٠٢٥ \times ٢٥}{٢٥,٠٧٥} = \frac{٠,٠٥ \text{ م تقربياً}}{\text{م ب}}$$

إذا أردنا حساب تركيز محلول حمض (HCl) معبراً عنه بالграмм / ديسن^٣
فإن :

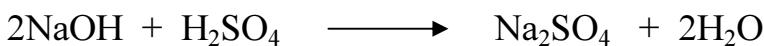
$$\text{التركيز بالграмм / ديسن}^3 = \text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \\ ١,٨٢٥ = ٣٦,٥ \times ٠,٠٥ \text{ جرام / ديسن}^3.$$

(ملحوظة : جدول الأرقام والأوزان الذرية في نهاية هذا الفصل) .

١١-٦) أمثلة محلولة على معايرات التعادل :
مثال (٨-٦) :

أحسب التركيز بالمول / لتر لمحلول هيدروكسيد الصوديوم إذا كانت ٢٥ سم^٣
من هذا المحلول تعادل ٢٤,٩٠ سم^٣ من محلول حمض H₂SO₄ ذي التركيز
٠,٠٢٥ مول / ديسن^٣.
الحل :

معادلة التفاعل :



$$\frac{\text{ح ب} \times \text{م ب}}{\text{ص}} = \frac{\text{ح ا} \times \text{م ا}}{\text{س}} \quad \text{باستخدام العلاقة :}$$

للحمض	للقاعدة
$\frac{٠,٠٢٥ \times ٢٤,٩٠}{١}$	$= \frac{\text{م ا} \times ٢٥}{٢}$

$$\frac{٠,٠٢٥ \times ٢٤,٩٠ \times ٢}{٢٥} = \frac{٠,٠٥ \text{ م تقربياً}}{\text{م ا}} =$$

مثال (٩-٦) :

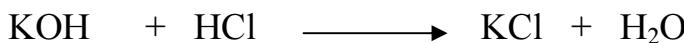
تعادلت ٢٥ سم^٣ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم مع ٢٢,٠٥ سم^٣ من محلول حمض الهيدروكلوريك ١٣,٠ م . أحسب تركيز محلول هيدروكسيد البوتاسيوم معبراً عنه بالألي :

أ/ التركيز بوحدات مول / ديسم^٣ .

ب/ التركيز بوحدات جرام / ديسم^٣ .

الحل :

معادلة التفاعل :



$$\frac{\text{ح ب م ب}}{\text{ص}} = \frac{\text{ح ا م ا}}{\text{س}}$$

باستخدام العلاقة :

للحمض للقاعدة

$$\frac{٠,١٣ \times ٢٢,٠٥}{١} = \frac{٢٥ \times ٢٥}{١}$$

$$\text{م ا} = \frac{١ \times ٠,١٣ \times ٢٢,٠٥}{٢٥} = ٠,١١٥ \text{ م تقريباً .}$$

التركيز بالграмм / ديسم^٣ = المolarية × الوزن الجزيئي
 $٥٦ \times ٠,١١٥ = ٦,٤٤ \text{ جرام / ديسم}^3$.

مثال (١٠-٦) :

حساب درجة النقاء في مادة تجارية :

لتعيين نسبة Na_2CO_3 النقية في مادة كربونات الصوديوم (الصودا) التجارية أخذت عينة من هذه المادة تزن ٢٦٤٨,٠ جرام فوجد أنه يلزم لمعادلتها تماماً ٢٤,٤٥ سم^٣ من محلول HCl ٠,١٩٧ م . أحسب النسبة المئوية لكرbonات الصوديوم النقية في العينة التجارية .

الحل :

معادلة التفاعل :



عدد مولات HCl اللازمة للتعادل مع كربونات الصوديوم

$$= \frac{٢٤,٤٥ \times ٠,١٩٧}{١٠٠} = \frac{\text{م ح}}{١٠٠} = ٠,٠٠٤٨ \text{ مول .}$$

يتضح من معادلة التفاعل الموزونة أن :

٢ مول من HCl تعادل ١ مول من Na_2CO_3

٤٨ مول من Na_2CO_3 تعادل س مول من HCl

$$س = \frac{1 \times ٤٨}{٢} = ٠,٠٠٤٨ \text{ مول}$$

$$\text{ولكن عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة بالграмм}}{\text{كتلة المول بالграмм}}$$

كتلة المول بالграмм لكربونات الصوديوم = ١٠٦ (راجع جدول الكتل الذرية)

كتلة كربونات الصوديوم النقية بالجرامات = $١٠٦ \times ٠,٠٠٢٤ = ٠,٢٥٤٤$ جرام

:٪ لكتلة كربونات الصوديوم النقية في العينة التجارية :

$$= \frac{\text{كتلة كربونات الصوديوم النقية}}{\text{كتلة العينة التجارية}} \times ١٠٠$$

$$= \frac{٠,٢٥٤٤}{٠,٢٦٤٨} = ٩٦,٠٧$$

مثال (١١-٦) :

أضيفت ٢٥ سم^٣ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي التركيز ١٠٪ م

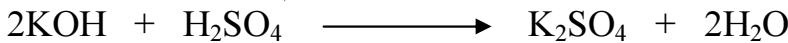
إلى ١٠ سم^٣ من محلول حمض H_2SO_4 ذي التركيز ٥٪ م . تمت معادلة الخليط

الناتج من المحلولين بإضافة محلول كربونات الصوديوم ذي التركيز ١٠٪ م .

احسب حجم محلول كربونات الصوديوم اللازم لتمام التعادل .

الحل :

معادلة التفاعل بين محلول هيدروكسيد البوتاسيوم وحمض :



$$\text{عدد مولات KOH في ٢٥ سم}^3 \text{ من محلوله} = \frac{٠,١ \times ٢٥}{١٠٠} = ٠,٠٠٢٥ \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات H}_2\text{SO}_4 \text{ في ١٠ سم}^3 \text{ من محلوله} = \frac{٠,٥٠ \times ١٠}{١٠٠} = ٠,٠٠٥ \text{ مول .}$$

من معادلة التفاعل أعلاه :

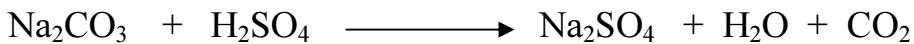
٢ مول من KOH تعادل ١ مول من H_2SO_4

٢٥ مول من KOH تعادل س مول من H_2SO_4

عدد مولات H_2SO_4 المتفاعلة مع KOH = $\frac{1 \times 0,0025}{2} = 0,00125$ مول

عدد مولات H_2SO_4 المتبقية في الخليط = $0,00375 - 0,00125 = 0,00250$ مول

معادلة التفاعل بين H_2SO_4 و Na_2CO_3 :



مول واحد من حمض H_2SO_4 يتفاعل مع مول واحد من Na_2CO_3

. Na_2CO_3 . مول من حمض H_2SO_4 يحتاج إلى $0,00375$ مول من

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{المولارية} \times \text{الحجم}}{100}$$

$$= \frac{0,10 \times 0,10}{100}$$

$$\text{حجم محلول كربونات الصوديوم اللازم للتعادل} = \frac{1000 \times 0,00375}{0,10}$$

$$= 37,5 \text{ سم}^3$$

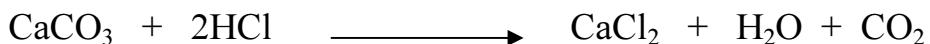
هل يمكنك محاولة الحل بطريقة أخرى ؟

(مثال ١٢-٦) :

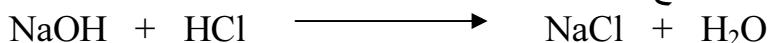
عينة من الرخام كتلتها ٧٢,٠ جرام أذيبت في ٢٥ سـ³ من محلول حمض HCl ١,٠ م. بعد انتهاء التفاعل خفف محلول الناتج بالماء إلى ١٠٠ سـ³. عويرت ٢٥ سـ³ من محلول المخفف مع ١٥,٧٥ سـ³ من محلول $NaOH$ ٠,٢ $NaOH$. أحسب النسبة المئوية لكرbonات الكالسيوم في عينة الرخام .

الحل :

تنقاعد كربونات الكالسيوم الموجودة في الرخام مع حمض HCl وفقاً للمعادلة الآتية :



ويتفاعل HCl مع $NaOH$ وفقاً للمعادلة :



يمكن معرفة تركيز حمض HCl بعد تفاعله مع الرخام وبعد تخفيفه بمعلومية محلول NaOH بالتطبيق في العلاقة :

$$\frac{\text{ح ا} \times \text{م ا}}{\text{ص}} = \frac{\text{ح ب} \times \text{م ب}}{\text{ص}}$$

$$\frac{25 \times 0.2}{1} = \frac{0.2 \times 15.75}{1}$$

$$0.126 = \frac{0.2 \times 15.75}{25}$$

$$\frac{100 \times 0.126}{100} = 0.126 \text{ مول .}$$

عدد مولات الحمض المتبقية بعد التفاعل مع الرخام = 0.126 مول .

$$\text{عدد مولات الحمض الموجودة قبل التفاعل مع الرخام} = \frac{1.0 \times 25}{100} = 0.025 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الحمض التي تفاعلت مع الرخام} = 0.0126 - 0.025 = 0.0124 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات } \text{CaCO}_3 \text{ المتفاعلة مع الحمض} = \frac{0.0124}{2} = 0.0062 \text{ مول}$$

$$\text{كتلة } \text{CaCO}_3 \text{ المتفاعلة مع الحمض} = 100 \times 0.0062 = 0.62 \text{ جرام .}$$

$$\% \text{ كتلة } \text{CaCO}_3 \text{ في عينة الرخام} = \frac{0.62}{0.72} \times 100 = 86.1$$

مثال (١٣-٦) :

لتحضير لتر من محلول HCl ٠.٥ م أخذت ٠.٢٥ سم^٣ من حمض HCl مركز كثافته ١.١٨ جرام/سم^٣ ويحوي ٣٨٪ وزناً من الحمض النقي ، وأذيبت في الماء بحيث أصبح الحجم النهائي لترًا واحدًا . لمقاييسه هذا الحمض تم تحضير محلول من كربونات الصوديوم النقي يحوي ٢١.٢٠ جرامًا من هذه المادة في اللتر . عويرت ٢٠.٠ سم^٣ من محلول الكربونات مع محلول الحمض، وكررت المعايرة ثلاثة مرات ووجد أن متوسط الحجم المستعمل من الحمض هو ١٤.٨٥ سم^٣ .

المطلوب :

- أ/ ما هو تركيز محلول الكربونات المستعمل في هذه المعايرة بالمول/لتر ؟
- ب/ ما هو تركيز حمض HCl الذي تمت معايرته بمحلول الكربونات ؟
- ج/ ما هو تركيز حمض HCl الذي تم تخفيفه بافتراض أن مواصفاته من حيث الكثافة والتركيز بالنسبة المئوية الوزنية صحيحة ؟
- د/ كم سم^٣ من حمض HCl المخفي ينبغي أن تؤخذ بحيث يعطى محلول المطلوب فعلاً أي بتركيز ٠.٥ م .

الحل :

$$\text{أ/ تركيز محلول الكربونات} = \frac{\text{الكتلة المأخوذة بالграмм}}{\text{الكتلة الجزيئية} \times \text{دسم}} =$$

$$= \frac{21,20}{106} = 0,20 \text{ م}$$

$$\text{ب/ تطبق العلاقة : } \frac{ح \times م}{ص} = \frac{ح \times م}{س}$$



$$\frac{14,85 \times م}{2} = \frac{0,2 \times 20}{1}$$

$$= \frac{2 \times 0,2 \times 20}{14,85} = 0,539 \text{ م ب}$$

ج/ لحساب تركيز الحمض الذي تم تخفيضه من واقع المواصفات المعطاة للحمض :

$$\text{كتلة دسم}^3 \text{ من الحمض المركز} = \text{الكثافة} \times 1000 \text{ سم}^3$$

$$1180 = 1000 \times 1,18 \text{ جرام}$$

$$\text{ويحوي من الحمض النقي} = \frac{38}{10} \times 1180 = 448,4 \text{ جرام}$$

$$\text{ التركيز بالمول/دسم}^3 \text{ للحمض المركز} = \frac{\text{كتلة الحمض النقي بالграмм}}{\text{الكتلة الجزيئية} \times \text{دسم}^3} = \frac{448,4}{1 \times 36,5} = 12,28 \text{ مول/دسم}^3$$

عند تخفيض محلول مركز بإضافة الماء فإن :

عدد مولات المذاب قبل التخفيض = عدد مولات المذاب بعد التخفيض

$$\text{عدد مولات المذاب} = م \times ح$$

بما أن ٤٥ سم٣ من الحمض المركز خفت بالماء إلى دسم٣ فإن :

$$1000 \times 45 = 12,28 \text{ م}$$

$$\text{ التركيز بالمول/دسم}^3 \text{ للمحلول المخفف} = \frac{12,28 \times 45}{1000} = 0,553 \text{ مول/دسم}^3$$

نستنتج من اختلاف النتائجين في (ب) و (ج) أن مواصفات محلول المركز ليست دقيقة تماماً وأنه يحوي من الحمض النقي أقل قليلاً مما يجب . يُظهر هذا الاختلاف أهمية إجراء المقابلة للمحاليل التي يتم تحضيرها من

حاليل مركزه أو من مادة صلبة إذا كانت المادة ليست من المواد التي تتطبق عليها مواصفات المادة القياسية الأولية .

د/ مرأة ثانية نطبق العلاقة :

عدد مولات المذاب قبل التخفيف = عدد مولات المذاب بعد التخفيف

$$M_1 \times H_1 = M_2 \times H_2$$

وبافتراض أننا نريد محلولاً مخففاً بتركيز ٥٪ وحجمه ديس٣ من محلول آخر تركيزه ٥٣٨٪ .

$$1000 \times 0,5 = 0,538 \times 1000$$

$$\text{الحجم المطلوب من الحمض} = \frac{1000 \times 0,5}{0,538} = 929,4 \text{ سم}^3$$

يجب إذن أن نأخذ ٩٢٩,٤ سم٣ من محلول الحمض المخفف وأن نكمل حجمها إلى ديس٣ بالماء المقطر حتى نحصل على ديس٣ من محلول تركيزه ٥٪ .

مثال (١٤-٦) :

لدى إضافة محلول من BaCl_2 إلى ٥٠ سم٣ من محلول H_2SO_4 نتج راسب وزنه ٣٠٠ جرام . أحسب تركيز الحمض بالمول / ديس٣ .
الحل :

معادلة التفاعل : $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$

الراسب الناتج هو كبريتات الباريوم .

معرفة عدد مولات الراسب يلزم معرفة الوزن الجزيئي له .

الكتلة الجزيئية لـ $\text{BaSO}_4 = 233,3 + 137,3 = 64 + 32 = 233,3$

$$\text{عدد مولات الراسب} = \frac{0,300}{233,3} = 0,0013 \text{ مول}$$

عدد مولات الحمض المتفاعلة = عدد مولات الراسب

$$\frac{H}{1000} = \text{عدد مولات الحمض}$$

$$\frac{M \times 50}{1000} = 0,0013$$

$$M = \frac{1000 \times 0,0013}{0,026} = 50$$

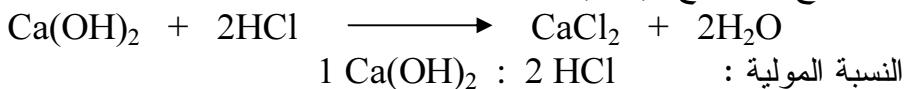
مثال (١٥-٦) :

مزجت ٥٠ س١٣ من محلول حمض HCl ٠,٢ م مع ٥٠ س١٣ من محلول
٠,٢ م Ca(OH)_٢

- أ/ أيكون محلول الناتج قاعدياً أم حمضيّاً ؟
ب/ أحسب تركيز محلول الناتج بالمول / ديس١٣ .

الحل :

عند مزج HCl مع Ca(OH)_٢ فإنّهما يتفاعلان وفقاً للمعادلة :



$$\text{عدد مولات HCl} = \frac{٠,٢ \times ٥٠}{١٠٠} = ٠,٠١ \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات Ca(OH)}_2 = \frac{٠,٢ \times ٥٠}{١٠٠} = ٠,٠١ \text{ مول}$$

٠,٠١ مول من HCl تحتاج إلى ٠,٠٠٥ مول Ca(OH)_٢ . إذن سيبقى Ca(OH)_٢ فائضاً عند استهلاك HCl . وبالتالي سيكون محلول قاعدياً .

لحساب مolarية محلول القاعدي :

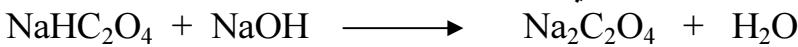
$$\text{عدد مولات القاعدة المتبقية} = ٠,١٠ - ٠,٠٠٥ = ٠,٠٠٥ \text{ مول} .$$

$$\text{التركيز بالمول / ديس١٣ للمحلول القاعدي الناتج} = \frac{٠,٠٠٥}{١٠٠} = ٠,٠٠٥ \text{ م}$$

مثال (١٦-٦) :

أذيبت ٣,٧٠٠ جرام من ملح حمضي صيغته NaHC_٢O_٤ . xH_٢O في الماء وأكمل محلول إلى ٢٥٠ س١٣ . تطلب ٢٥ س١٣ من هذا محلول ٢٥ س١٣ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٠,١٠٠ م لتعادل تماماً .

- أ/ اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث .



ب/ كم مولاً من هيدروكسيد الصوديوم تفاعلت ؟

$$\text{عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم} = \frac{٠,١٠٠ \times ٢٥}{١٠٠} = ٠,٠٠٢٥ \text{ مول}$$

ج/ كم مولاً من الملح الحمضي توجد في ٢٥ س١٣ من محلول ؟

$$\text{عدد مولات الملح الحمضي} = \text{عدد مولات الهيدروكسيد} = ٠,٠٠٢٥ \text{ مول}$$

د/ كم مولاً من الملح الحمضي توجد في ٢٥٠ سم^٣ من المحلول ؟

$$\frac{٢٥٠ \times ٠,٠٠٢٥}{٢٥} = \text{عدد مولات الملح الحمضي في ٢٥٠ سم}^3$$

$$= ٠,٠٢٥ \text{ مول}$$

هـ/ أحسب القيمة العددية لـ (X) في صيغة جزيء الملح .

$$\frac{\text{الكتلة الجزئية للملح المائي}}{\text{الكتلة الجزئية للماء}} = \frac{٣,٧٠٠}{٣٦}$$

$$٠,٠٢٥ \times \text{الكتلة الجزئية} = ٣,٧٠٠$$

$$\text{الكتلة الجزئية للملح المائي} = \frac{٣,٧٠٠}{٠,٠٢٥} = ١٤٨$$

$$\text{الكتلة الجزئية للملح اللامائي} = ٦٤ + ٢٤ + ١ + ٢٣ = ١١٢$$

$$\text{كتلة الماء في الملح المائي} = ١١٢ - ١٤٨ = ٣٦$$

$$\text{عدد جزيئات الماء في جزيء الملح (X)} = \frac{٣٦}{١٨} = ٢ \text{ جزيء}$$

ć-ć-ć

(١) ما الفرق بين تفاعلات التعادل وتفاعلات الأكسدة - اختزال ؟ اذكر أمثلة توضح بها الفرق .

(٢) بيّن أي الأدلة تختار للكشف عن نقطة التعادل في المعايرات الآتية :

أ/ حمض NH₄OH مع HCl

ب/ حمض NaOH مع HCl

ج/ حمض NaOH مع CH₃COOH

د/ حمض Na₂CO₃ مع HCl

(٣) ما حجم محلول حمض H₂SO₄ المركز الذي تبلغ كثافته ١,٨٢ جرام / سم^٣ وتركيزه ٩٨٪ وزناً ، لتحضير المحاليل الآتية :

أ/ ٢٠٠ سم^٣ من محلول ٠,١٠٠ م.

ب/ ٥٠٠ سم^٣ من محلول ٠,٥٠٠ م.

ج/ ٢٥٠ سم^٣ من محلول ٠,٢٥٠ م.

(٤) أحسب التركيز بالمول / ديس٣ لكل مما يأتي :

أ/ ٢٥٠ سم^٣ من محلول Ca(OH)₂ تحتوي على ٣,٧٠٥ جرام من القاعدة .

- ب/ ٣٠٠ سم^٣ من محلول Na_2CO_3 تحتوي على ٥,٣٠ جرام من الملح .
- ج/ ٢٠٠ سم^٣ من محلول H_2SO_4 تحتوي على ٤,٩ جرام من الحمض .
- (٥) كم سم^٣ من الماء يجب إضافتها إلى ٥٠٠ سم^٣ من محلول HCl ٠,٢٥ م ليصير تركيزه ٠,٢ م .
- (٦) أذيبت ٠,٥ مول من HCl في الماء وأكمل محلول إلى ديسم^٣ واحد ؛ ٣٠,٠ سم^٣ من هذا محلول عادلت تماماً ٢٥,٠ سم^٣ من محلول كربونات الصوديوم .
- أ/ اكتب معادلة كيميائية للتفاعل .
- ب/ احسب تركيز محلول كربونات الصوديوم بالمول / ديسم^٣ .
- ج/ أحسب كثافة كربونات الصوديوم في اللتر من محلوله .
- (٧) أذكر أهم صفتين من صفات حمض الأوكساليك المائي ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
تجعلان منه مادة قياسية أولية .
- ب/ أحسب الكثافة المطلوبة من حمض الأوكساليك المائي لتحضير ٢٥٠ سم^٣ من محلول هذا الحمض تركيزه ٠,١ م .
- (٨) ما التركيز (بالمول / ديسم^٣) للمحلول الذي ينتج عن إضافة ٥٠ سم^٣ من الماء إلى ١٥٠ سم^٣ من حمض H_2SO_4 ذي التركيز ٠,٢٤ م .
- (٩) المعادلة التالية تصف تفاعل أيون الهيدروكسيد مع حمض (H_3AsO_4)
(الأرسنيك) :
- $$\text{H}_3\text{AsO}_4 + n \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_{(3-n)}\text{AsO}_4^{n-} + n \text{H}_2\text{O}$$
- إذا أضيفت ٢٥ سم^٣ من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٠,١٥ م إلى ٢٥ سم^٣ من حمض الأرسنيك ذي التركيز ٠,٥ م . ما قيمة (n) في هذه الحالة ؟
- (١٠) عند إذابة ٢,٥ جراماً من خليط يحتوي على كربونات الصوديوم وكلوريد الصوديوم في الماء وُجد أن محلول يتعادل تماماً بإضافة ٢٠ سم^٣ من حمض HCl ذي التركيز ١ م . أحسب النسبة المئوية لكرbonات الصوديوم في الخليط .
- (١١) عينة من الرخام تزن ٥٧٦٠ جرام أذيبت في ٢٠ سم^٣ من محلول حمض HCl ذي التركيز ١,٠ مول / ديسم^٣ وخفف محلول الناتج إلى ٨٠ سم^٣ بالماء . عويرت ٢٠ سم^٣ من محلول الأخير مع ١٢,٦٠ سم^٣ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز ٢,٠ مول / ديسم^٣ . أحسب النسبة المئوية لكرbonات الكالسيوم في عينة الرخام .

جدول الأوزان والأرقام الذرية :

Element	Symbol	Atomic Number	Atomic Weight	Element	Symbol	Atomic Number	Atomic Weight
Actinium	Ac	89	227	Mendelevium	Md	101	[256]
Aluminum	Al	13	26.98	Mercury	Hg	80	200.61
Americium	Am	95	[243]*	Molybdenum	Mo	42	95.95
Antimony	Sb	51	121.76	Neuropium	Nd	60	144.27
Argon	Ar	18	39.944	Neon	Ne	10	20.183
Arsenic	As	33	74.91	Neptunium	Np	93	[237]
Astatine	At	85	[210]	Nickel	Ni	28	58.71
Barium	Ba	56	137.36	Niobium	Nb	41	92.91
Berkelium	Bk	97	[249]	(Columbium)			
Beryllium	Be	4	9.013	Nitrogen	N	7	14.008
Bismuth	Bi	83	209.00	Osmium	Os	76	190.2
Boron	B	5	10.82	Oxygen	O	8	16
Bromine	Br	35	79.916	Palladium	Pd	46	106.4
Cadmium	Cd	48	112.41	Phosphorus	P	15	30.975
Calcium	Ca	20	40.08	Platinum	Pt	78	195.09
Californium	Cf	98	[251]	Plutonium	Pu	94	[242]
Carbon	C	6	12.011	Polonium	Po	84	210
Cerium	Ce	58	140.13	Potassium	K	19	39.100
Cesium	Cs	55	132.91	Praseodymium	Pr	59	140.92
Chlorine	Cl	17	35.457	Promethium	Pm	61	[145]
Chromium	Cr	24	52.01	Protactinium	Pa	91	231
Cobalt	Co	27	58.94	Radium	Ra	88	226.05
Columbium (see Niobium)				Radon	Rn	86	222
Copper	Cu	29	63.54	Rhenium	Re	75	186.22
Curium	Cm	96	[247]	Rhodium	Rh	45	102.91
				Rubidium	Rb	37	85.48

تابع جدول الأوزان والأرقام الذرية :

Element	Symbol	Atomic Number	Atomic Weight	Element	Symbol	Atomic Number	Atomic Weight
Dysprosium	Dy	66	162.51	Ruthenium	Ru	44	101.1
Einsteinium	Es	99	[254]	Samarium	Sm	62	150.35
Erbium	Er	68	167.27	Scandium	Sc	21	44.96
Ferium	Fr	63	152.0	Selenium	Se	34	78.96
Fermium	Fm	100	[253]	Silicon	Si	14	28.09
Fluorine	F	9	19.00	Silver	Ag	47	107.880
Francium	Fr	87	[223]	Sodium	Na	11	22.991
Gadolinium	Gd	64	157.26	Srontium	Sr	38	87.63
Gallium	Ga	31	69.72	Sulfur	S	16	32.066
Germanium	Ge	32	72.60	Tantalum	Ta	73	180.95
Gold	Au	79	197.0	Technetium	Tc	43	[99]
Hafnium	Hf	72	178.50	Terbium	Tb	52	127.61
Helium	He	2	4.003	Thallium	Tl	81	204.39
Holmium	Ho	67	164.94	Thorium	Th	90	232.05
Hydrogen	H	1	1.0080	Thulium	Tm	69	168.94
Indium	In	49	114.82	Tin	Tin	50	118.70
Iodine	I	53	126.91	Titanium	Ti	22	47.90
Iridium	Ir	77	192.2	Tungsten	W	74	183.86
Iron	Fe	26	55.85	Uranium	U	92	238.07
Krypton	Kr	36	83.80	Vanadium	V	23	50.95
Lanthanum	La	57	138.92	Xenon	Xe	54	131.30
Lead	Pb	82	207.21	Ytterbium	Yb	70	173.04
Lithium	Li	3	6.940	Yttrium	Y	39	88.92
Lutetium	Lu	71	174.99	Zinc	Zn	30	65.38
Magnesium	Mg	12	24.32	Zirconium	Zr	40	91.22
Manganese	Mn	25	54.94				

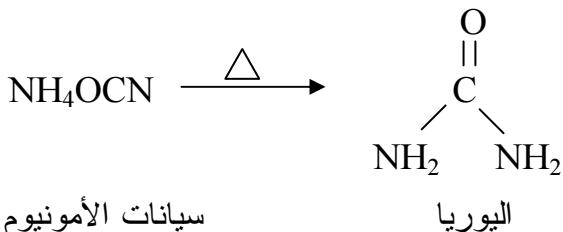
٧) الفصل السابع الكيمياء العضوية (Organic chemistry)

١٧) مقدمة :

عرف الناس منذ القدم العديد من المواد المستخرجة من النباتات أو الحيوانات ، مثل الزيوت ، والشحوم ، والسكر ، والكحول ، والخل ، والعطور ، والأدوية وغيرها . وقد كشفت التجارب أن كل المواد التي تأتي من أصل نباتي أو حيواني تتحلل في درجات حرارة منخفضة نسبياً ، على عكس المواد المعدنية الأخرى ، فهي لا تتأثر كثيراً بدرجات الحرارة المنخفضة ، كما لوحظ أن المواد النباتية أو الحيوانية غالباً ما تتحول في نهاية تسخينها إلى مواد سوداء ، ولذلك أخذ العلماء ينظرون إلى هذه المواد نظرة مختلفة عن نظرتهم لبقية المواد المعدنية .

في عام ١٨٠٦م دعا العالم بربزيليوس (Berzelius) إلى تقسيم المركبات إلى عضوية وغير عضوية ، واعتبر أن القوانين الكيميائية التي تخضع لها المركبات العضوية تختلف عن تلك التي تخضع لها المركبات غير العضوية . وقد كان الاعتقاد حينها أن المركبات العضوية تتكون فقط في أنسجة النباتات والحيوانات بواسطة ما كان يعرف بالقوة الحيوية (Vital force) .

تمكن العالم الألماني فريديريش فوهلر (Friedrich Wohler) عام ١٨٢٨م من تحضير مركب اليوريا (الذي تفرزه الحيوانات الثديية في البول) وذلك عن طريق تسخين بلورات لملح غير عضوي هو سيانات الأمونيوم .



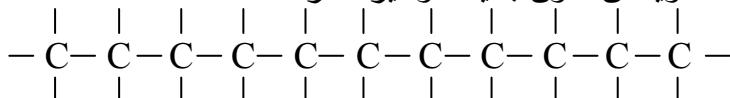
استطاع فوهلر بذلك أن يدحض فكرة القوة الحيوية الالزمة للحصول على المركبات العضوية ، وفتح بذلك مجالاً جديداً في دراسة الكيمياء وهو تحضير المواد العضوية في المختبر من مواد غير عضوية ودون الحاجة لما كان يسمى بالقوة الحيوية .

على الرغم من أن مفهوم القوة الحيوية الالزمة للحصول على المركبات العضوية قد بدأ يختفي منذ حصول فوهلر على مركب البيريا من مركب غير عضوي إلا أن مصطلح الكيمياء العضوية ظل مستخدماً حتى اليوم . ومن الصعب الآن إعطاء تعريف قاطع ومقنع وشامل لمصطلح المركب العضوي ، فيقال أحياناً أن المركبات العضوية هي مركبات الكربون ، إلا أن هذا التعريف يشمل أكاسيد الكربون والكربونات والسيانيدات ومركبات كربونية أخرى تعتبر مركبات غير عضوية إذ أنها تختلف كثيراً في خواصها عن تلك المركبات الكربونية المعروفة بالمركبات العضوية . ولعله من المقبول الآن لدى الكثير من الكيميائيين القول أن المركبات العضوية هي :

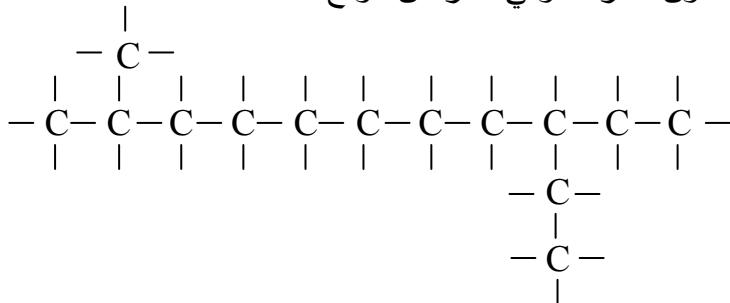
مركبات الكربون والهيدروجين وعناصر أخرى أحياناً .

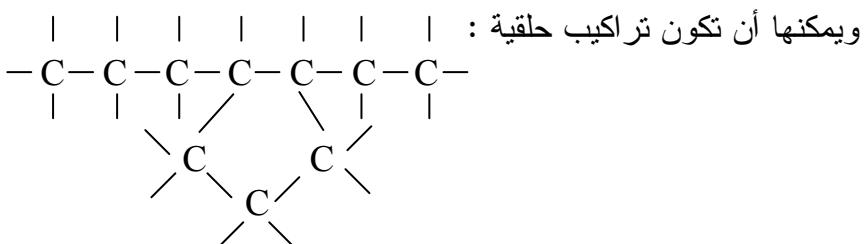
وعلى الرغم من أن هذا التعريف ليس مقنعاً بصورة كافية لكل الكيميائيين إلا أنه الأكثر قبولاً .

يعرف في الوقت الحاضر حوالي ٢٠ مركباً عضوياً مقابل كل مركب غير عضوي ، وبالتالي فإن مجموع المركبات العضوية يصل إلى مليوني مركب معروف . والسؤال الذي يتadar إلى الأذهان هنا : لماذا يكون لعنصر الكربون هذه القدرة العالية على تكوين المركبات ؟ وللإجابة عن هذا السؤال يمكن القول أن هناك عدة أسباب لذلك ، إلا أن السبب الرئيس هو أن ذرات الكربون المقدرة على تكوين روابط قوية فيما بينها مما يجعل إمكانية تكوين سلاسل من ذرات الكربون بأطوال مختلفة أمراً ممكناً . يمكن لهذه السلسل والتى تمثل العمود الفقري للجزئيات العضوية أن تكون بسيطة وغير متفرعة :

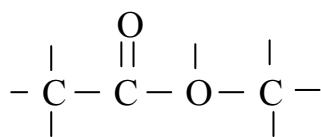


ويمكنها أن تكون متفرعة وفي أكثر من موقع :





ليس هذا فحسب بل يمكن أن تشتراك في تكوين السلسلة أو الحلقة ذرة عنصر ، أو ذرات أكثر من عنصر آخر كالأوكسجين والنتروجين ، مما يؤدي إلى زيادة إمكانية تعدد المركبات بشكل كبير :



إذا تصورنا هيكلًا عاماً من ذرات الكربون على شكل سلسلة أو حلقة ، فإن العناصر الأخرى من هيدروجين وأوكسجين ونتروجين يمكن أن ترتبط بالكربون في أي موقع على طول السلسلة أو الحلقة أو فروعها مما يؤدي إلى فرص هائلة في تكوين مركبات مختلفة ، وذلك لأن اختلاف موقع الذرة في السلسلة أو الحلقة يؤدي إلى اختلاف في النوع والخواص من مركب إلى آخر ، ولو تساويا في عدد الذرات ونوعها ، وهذا أمر سنعرض له فيما بعد في هذا الفصل .

(٤-٧) الخواص المميزة للمركبات العضوية :

من الواضح أن المركبات العضوية تتميز بخواص بارزة جعلت من الضروري أن تشكل فرعاً مستقلاً في دراسة الكيمياء . ومن هذه الخواص ما يلي :

١) يوجد أغلبها على هيئة جزيئات مستقلة ، بمعنى أن هناك مجموعة متميزة من الذرات ترتبط فيما بينها بشكل قوي يجعل منها وحدة مستقلة أو جزيئاً .

٢) المركبات العضوية في الغالب سهلة التطوير ودرجات انصهارها منخفضة ، كذلك فإن الكثير منها غازات أو سوائل في الظروف العادية .

٣) عموماً لا تذوب معظم المركبات العضوية في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية كالكحولات والبنزين ورابع كلوريد الكربون .

٤) عموماً لا توصل المركبات العضوية التيار الكهربائي سواء أكانت مذابة في محلول أو على شكل مصهور .

٥) تتميز تفاعلات المركبات العضوية بالبطء وعدم الاستمرار لإتمام التفاعل حتى نهايته ، وغالباً ما تكون هناك تفاعلات جانبية .

٦) تتأثر سرعة التفاعلات العضوية بالعوامل المساعدة [الحفازة (Catalysts)] تأثراً كبيراً بعكس التفاعلات غير العضوية التي تكون في الغالب لحظية أو آنية ولا تتأثر بالعوامل المساعدة كثيراً .

(٣-٧) روابط الكربون في المركبات العضوية :

من المناسب هنا أن نلقي بعض الضوء على طبيعة ذرة الكربون ، فأنتم تعلم أن عنصر الكربون يقع في المجموعة الرابعة وفي الدورة الثانية في الجدول الدوري (أول عنصر في مجموعته) ، وتعلم أيضاً أن ذرة الكربون تحتوي على ستة الكترونات موزعة فيها على النحو التالي : $1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^2$ و الواقع يشير إلى أن ذرة الكربون ذات تكافؤ رباعي ، أي أن لها القدرة على تكوين أربع روابط تساهمية ، ولكن يتadar إلى الذهن السؤال التالي : ما شكل الروابط التساهمية الأربع التي تكونها ذرة الكربون في المركبات العضوية ؟

هل جميعها أحادية $-C-$ أم ثنائية $-C=C-$ أم ثلاثة $-C\equiv C-$ ؟

في الواقع تم التعرف على آلاف المركبات العضوية التي ترتبط فيها ذرة الكربون بروابط أحادية وكذلك مثلها من مركبات الكربون العضوية التي تحتوي على روابط ثنائية أو ثلاثة .

(٤-٧) الصيغة الجزيئية للمركبات العضوية :

الصيغة الجزيئية للمركب العضوي هي الصيغة التي تبين العدد الفعلي من ذرات العناصر الداخلة في تكوين جزء المركب وكذلك النسب بينها ، فمثلاً الصيغة الجزيئية لسكر الجلوكوز هي $(C_6H_{12}O_6)$ ، وهي تعني أن الجزيء الواحد من الجلوكوز يحتوي على ٦ ذرات كربون ، ١٢ ذرة هيدروجين ، و ٦ ذرات أكسجين ، كما أنها توضح النسب بين الذرات فيه حيث تبلغ ١ : ٢ : ١ حسب ترتيب الذرات فيه .

(٥-٧) الصيغة البنائية للمركبات العضوية :

إن تعريف الصيغة الجزيئية للمركب العضوي ليس سوى خطوة واحدة في سبيل تعرّفه ، إذ يبقى علينا أن نتعرف ترتيب الذرات في جزء المركب ، أي صيغته البنائية . ويتم ذلك عادة عن طريق دراسة خواص المركب وتفاعلاته المختلفة وتستخدم أجهزة حديثة تعطي معلومات مهمة تفيد في تعريف الصيغة البنائية للمركبات العضوية .

كتابة الصيغ البنائية للمركبات العضوية :

سبق أن عرفت أن الرابطة بين ذرة الكربون والذرات الأخرى في المركبات العضوية هي رابطة تساهمية وتمثل هذه الرابطة عادة بخط (-) أو نقطتين (:) بين الذرتين المتحدين إذ تدل كل نقطة على الكترون .

لتوضيح ذلك دعنا ننظر إلى جزيء الإيثانول (الكحول الإيثيلي) حيث يمكن كتابة الصيغة البنائية المفصلة له على النحو الآتي :



ونستطيع أن نستنتج الآن من معرفة الصيغة البنائية المفصلة للمركب العضوي :

- (١) نوع العناصر الداخلة في تركيب المركب (في المثال السابق الكربون ، الهيدروجين ، والأوكسجين) .
- (٢) عدد ذرات كل عنصر من العناصر في جزيء المركب (في المثال السابق ذرتان من الكربون، ست ذرات من الهيدروجين، وذرة واحدة من الأوكسجين) .
- (٣) تكافؤ كل عنصر من العناصر الداخلة في جزيء المركب (الكربون رباعي ، الهيدروجين أحادي أما الأوكسجين فهو ثلثي التكافؤ) .
- (٤) الكيفية التي تترتب بها ذرات العناصر في الجزيء .

(٦-٧) المركبات الهيدركرbonesية :

المركبات الهيدركرbonesية - وكما هو واضح من تسميتها - مركبات عضوية تتكون من عنصري الكربون والهيدروجين فقط ، وهي من أبسط المركبات العضوية وعدها من الكثرة بمستوى يفرض علينا تقسيمها إلى أقسام تسهيلًا لتناولها والاطلاع على خواصها .

أقسام المركبات الهيدركرbonesية :

- (١) المركبات ذات السلسل المفتوحة (أليفاتية) وهذه تصنف إلى الأقسام الآتية :
 - أ/ مشبعة أو الكانات . وتميز بوجود روابط أحادية فقط بين ذرات الكربون وصيغتها العامة ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) .

ب/ غير مشبعة : وتشمل :

- الـكـيـنـات (Alkenes) وصيغتها العامة ($C_n H_{2n}$) ، وتنـمـيز بـوـجـود روابـطـ ثـنـائـيةـ بيـنـ ذـرـاتـ الـكـرـبـونـ فـيـ السـلـسلـةـ .
- الـكـايـنـات (Alkynes) وصيغتها العامة ($C_n H_{2n-2}$) ، وتنـمـيز بـوـجـود روابـطـ ثـلـاثـيـةـ بيـنـ بـعـضـ ذـرـاتـ الـكـرـبـونـ فـيـ السـلـسلـةـ .

(٢) المركبات الحلقيـةـ :

وهـذـهـ بـدـورـهـاـ تـصـنـفـ إـلـىـ الـأـقـسـامـ الرـئـيـسـةـ الـآـتـيـةـ :

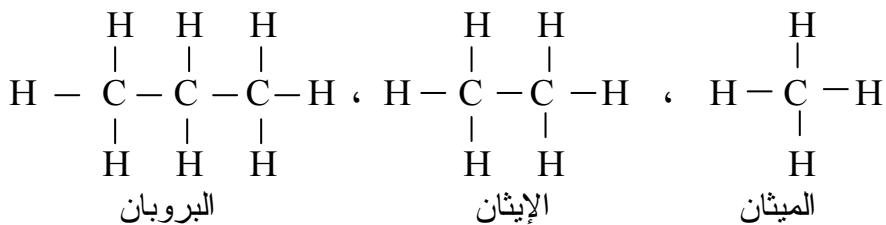
- أ/ مـرـكـبـاتـ هـيـدـرـوـكـرـبـوـنـيـةـ حلـقـيـةـ أـلـفـاتـيـةـ ،ـ تـشـبـهـ المـرـكـبـاتـ ذاتـ السـلـاسـلـ المـفـتوـحةـ منـ حـيـثـ طـبـيعـةـ التـرـابـطـ بيـنـ ذـرـاتـ الـكـرـبـونـ إـلـاـ أـنـهـاـ تـكـوـنـ عـلـىـ هـيـأـةـ حـلـقـاتـ .ـ وـمـنـ أـمـثـلـتـهاـ الـأـكـانـاتـ حلـقـيـةـ ذاتـ الصـيـغـةـ العـامـةـ ($C_n H_{2n}$).ـ
- ب/ مـرـكـبـاتـ هـيـدـرـوـكـرـبـوـنـيـةـ حلـقـيـةـ عـطـرـيـةـ أوـ أـرـومـاتـيـةـ (Aromatic)ـ وـهـيـ تـنـمـيزـ بـدـرـجـةـ مـنـ الثـبـاتـ الـكـيـمـيـائـيـ لـاـ تـوـحـيـ بـهـ صـيـغـتـهاـ المـحـتـوـيـةـ عـلـىـ نـسـبـةـ قـلـيلـةـ جـداـ مـنـ الـهـيـدـرـوجـينـ .ـ

وـسـوـفـ نـدـرـسـ فـيـ هـذـاـ فـصـلـ أـمـثـلـةـ لـهـذـاـ الـأـقـسـامـ بـالـتـرـتـيـبـ الـوـارـدـ ذـكـرـهـ .ـ

(١-٦-٧) المـرـكـبـاتـ الـهـيـدـرـوـكـرـبـوـنـيـةـ المشـبـعةـ :

الـأـكـانـاتـ :

الـأـكـانـاتـ أوـ الـبـرـافـيـنـاتـ (Paraffins)ـ كـمـاـ تـعـرـفـ أـيـضاـ بـالـمـرـكـبـاتـ الـهـيـدـرـوـكـرـبـوـنـيـةـ الـتـيـ تـتـكـوـنـ جـزـيـئـاتـهاـ عـنـ طـرـيقـ روـابـطـ أـحـادـيـةـ فـقـطـ بيـنـ ذـرـاتـ الـكـرـبـونـ .ـ وـيـنـطـبـقـ هـذـاـ عـلـىـ الـأـكـانـاتـ ذاتـ السـلـاسـلـ المـفـتوـحةـ أوـ حلـقـيـةـ .ـ إنـ أـبـسـطـ مـرـكـبـ هـيـدـرـوـكـرـبـوـنـيـ مشـبـعـ هوـ الـمـيـثـانـ (CH_4)ـ وـيـوـضـحـ الشـكـلـ رقمـ (١)ـ الصـيـغـ الـبـنـائـيـ لـلـأـكـانـاتـ الـثـلـاثـيـةـ الـأـوـلـىـ وـهـيـ الـمـيـثـانـ (CH_4)ـ ،ـ الإـيـثـانـ (C_2H_6)ـ وـالـبـرـوـبـانـ (C_3H_8)ـ .ـ



الشكل (١-٧) :
الصيغة البنائية للألكانات الثلاثة الأولى .

تعرف الألكانات التي لا يوجد تفرع في سلاسلها بالألكانات العادية ذات السلسل المستقيمة . الجدول رقم (١-٧) يوضح الأسماء والصيغة الجزئية والبنائية المختصرة للألكانات العادية العشرة الأولى .

الجدول رقم (١-٧) :
الألكانات العادية العشرة الأولى .

الصيغة البنائية	الصيغة الجزئية	الاسم
CH_4	CH_4	الميثان
CH_3CH_3	C_2H_6	الإيثان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8	البروبان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}	البيوتان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{12}	البنتان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_6H_{14}	الهكسان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_7H_{16}	الهبتان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_8H_{18}	الأوكتان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_9H_{20}	النونان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	الديكان

تكتب الصيغة البنائية المختصرة عادة إما :
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ أو $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
أيضاً بالنسبة للديكان مثلاً يمكن أن يكتب بالصيغة المختصرة التالية :
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$

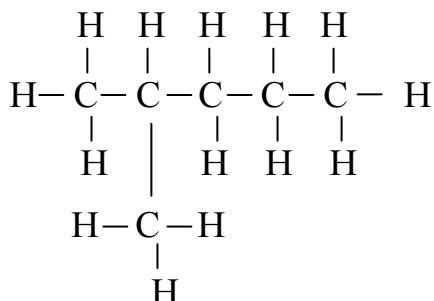
من المفيد الإشارة هنا إلى أنه على الرغم من أن الالكانات العادية تعرف بالالكانات مستقيمة السلاسل ، إلا أن سلسلة الكربون في هذه المركبات والتي تمثل العمود الفقري لكل جزيء ليست مستقيمة بمعنى الاستقامة الهندسية ، ولكن كلمة مستقيمة هنا تعني سلسلة كربونية غير متفرعة .

نستنتج من الصيغة الجزيئية للالكانات العشرة الأولى أن هناك علاقة ما بين العدد النسبي لذرات الكربون والهيدروجين في أي جزيء ، وهذا ما يحدد الصيغة العامة للالكانات والتي تحدد على النحو الآتي :



الالكانات ذات السلسلة المتفرعة :

للجزيء في الالكان متفرع السلسلة ، وكما يشير بذلك الاسم ، سلسلة متفرعة من ذرات الكربون. إذا استبدلنا مثلاً إحدى ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون الثانية في جزيء البنتان - $\begin{array}{c} C \\ | \\ C-C-C-C \\ | \quad | \quad | \\ C \quad C \quad C \quad C \\ | \quad | \quad | \quad | \\ H \quad H \quad H \quad H \end{array}$ - بمجموعة ميثيل CH_3^- يمكننا في هذه الحالة الحصول على جزيء الakan متفرع السلسلة يسمى (- ٢- ميثيل البنتان) :



من الواضح أن الاسم نفسه يوضح أنه توجد مجموعة ميثيل مرتبطة بذرة الكربون الثانية لسلسلة بها خمس ذرات كربون (بنتان) (انظر جدول رقم (٢-٧)).
تذكر أن مجموعة الميثيل هي عبارة عن جزيء ميثان ، حُذفت منه ذرة هيدروجين واحدة .

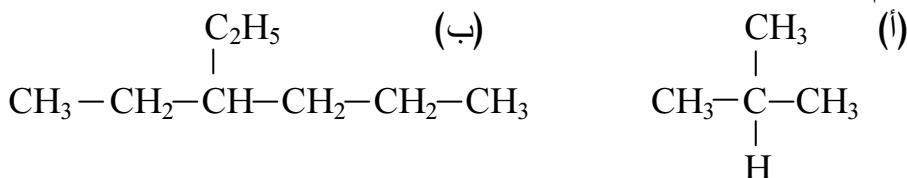
جدول (٢-٧)

الاسم	بنية الشق (C_nH_{2n+1})	الالكان
الميثيل	$-CH_3$	الميثان
الإيثيل	$-CH_2CH_3$	الإيثان
البروبيل	$-CH_2CH_2CH_3$	البروبان
البيوتيل	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	البيوتان
الآيسوبروبيل	$-CH \begin{array}{l} / \\ CH_3 \\ \backslash \\ CH_3 \end{array}$	الآيسوبروبان
الآيسوبيبوتيل	$-CH_2 - C \begin{array}{l} / \\ CH_3 \\ \backslash \\ H \\ / \\ CH_3 \end{array}$	الآيسوبيبوتان

تسمى المجموعات الالكيلية بحذف (الألف والنون) من اسم الالكان ووضع (باء ولام) مكانهما . (أي تحذف - ان - وتوضع مكانها - يل) .

تعرين :

- ١/ اكتب الصيغة البنائية لما يأتي :
- (أ) ٢ ميثيل البيوتان . (ب) ٣- ميثيل البنتان . (ج) ٢- ميثيل البروبان .
- ٢/ سِّم الالكانات الآتية :

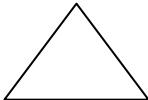
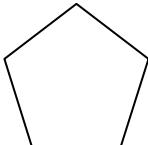
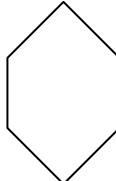


الالكانات الحلقيَّة : (The cycloalkanes)

تسمى المركبات الهيدروكرbone المشبعة ذات السلسل الكربونية المغلقة التي تكون حلقات بالألكانات الحلقيَّة ، ولها صيغة عامة : حيث C_nH_{2n} ترتبط في هذه الحلقات كل ذرة كربون بذرتي كربون آخرتين وبذرتي هيدروجين .

والجدول رقم (٣-٧) يوضح ذلك :

**الجدول رقم (٣-٧) : الأسماء والصيغ الجزيئية والبنائية
للالكانت الحلقيّة الأربع الأوّلی**

الاسم	الصيغة البنائية المبسطة	الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية
البروبان الحلقي		$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	C_3H_6
البيوتان الحلقي		$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ & & \text{CH}_2 \end{array}$	C_4H_8
البنتان الحلقي		$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \backslash \\ & \text{CH}_2 \end{array}$	C_5H_{10}
الهكسان الحلقي		$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{H}_2 \end{array}$	C_6H_{12}

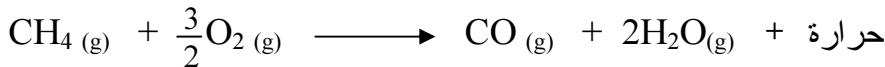
تفاعلات المركبات الهيدروكربونية المشبعة :

تعتبر المركبات الهيدروكربونية من الناحية الكيميائية - عامة - غير نشطة.

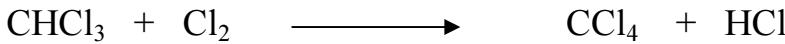
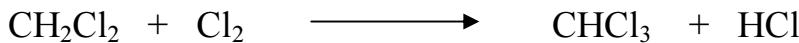
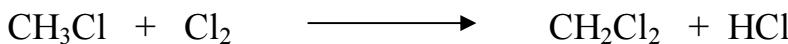
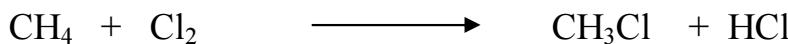
- تحترق في وفرة من الهواء أو الأوكسجين لإنتاج الماء وثاني أوكسيد الكربون وتطلق طاقة حرارية :



في حالة وجود كمية محدودة من الأوكسجين ينتج أول أوكسيد الكربون بدلاً من ثاني أوكسيد الكربون وتتبعد كمية أقل من الحرارة :



٢. تفاعل الالكانات مع الهاوجينات لإنتاج خليط من مشتقات هالوجينية لتلك الالكانات . فمثلاً يتفاعل الميثان مع غاز الكلور إما عند درجات حرارة مرتفعة أو في وجود الضوء لتكوين CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، CHCl_3 و CCl_4 . يعرف هذا النوع من التفاعلات بتفاعلات الإستبدال (الإحلال) .

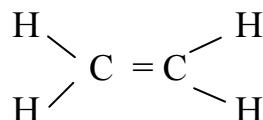


(٦-٦-٧) المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة :

(The alkenes)

تسمى المركبات الهيدروكربونية التي تحتوي على رابطة ثنائية بين ذرتي كربون الالكينات ، وهي مثل الالكانات الحلقة لها الصيغة العامة : $\boxed{\text{C}_n \text{H}_{2n}}$

أبسط الالكينات هو الإيثين - ethene (الاسم المنهجي وفقاً لقواعد الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) والذي يسمى أيضاً الايثيلين (الاسم العام)) .



يوضح الجدول رقم (٤-٧) الأسماء والصيغة الجزئية والبنائية لبعض الالكينات .

جدول (٤-٧) : الأسماء والصيغة الجزئية لبعض الالكينات

الاسم	الصيغة البنائية	الصيغة الجزئية
الإيثين (الإيثيلين)	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	C_2H_4
البروبين	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	C_3H_6
البيوتين - ١ البيوتين - ٢	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	C_4H_8
البنتين - ١ البنتين - ٢	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_5H_{10}

تسمى الالكينات بأخذ اسم الالكان المقابل مع وضع اللحقة - (ين) مكان اللحقة - (ان) في الالكان ، وقد يكون أحياناً مهماً وضع رقم يشير إلى موقع الرابطة الثنائية . يتم ترقيم ذرات الكربون بحيث يكون الرقم المشار إليه أصغر ما يمكن .

إذن: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ يسمى البنتين - ١ وليس البنتين - ٤ .

تعريف : سُمّ كلاً من :



الحل :

أ / ٣ - ميثيل البيوتين - ١ .
ب / ٣ - ميثيل البنتين - ٢ .

الالكينات :

تسمى المركبات الهيدروكربونية المحتوية على رابطة ثلاثة بين ذرتين كربون في الجزيء بالالكينات ، ولها الصيغة العامة :



أبسط الالكينات هو الإيثين (الاسم المنهجي وفقاً لقواعد IUPAC) :
 $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$.
 ويسمى أيضاً الاستين (الاسم العام) .

يوضح الجدول رقم (٥-٧) الأسماء والصيغة الجزيئية والبنائية لبعض الالكابنات .

جدول (٥-٧) : الأسماء والصيغة الجزيئية والبنائية لبعض الالكابنات .

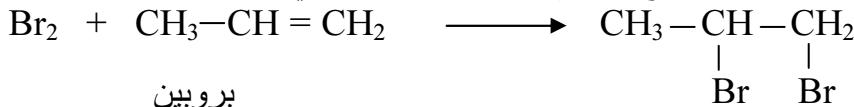
الاسم	الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية
الإيثاين	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	C_2H_2
البروبان	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	C_3H_8
البيوتاين - ١ البيوتاين - ٢	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	C_4H_6
البنتاين - ١ البنتاين - ٢	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_5H_8

تفاعلات المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة :

يعزى النشاط الكيميائي للالكابنات عموماً إلى وجود الرابطة غير المشبعة .

(١) مع الهالوجينات :

يتفاعل البروبين مع البروم ليكون ١ ، ٢ - ثائي بروم بروبان :

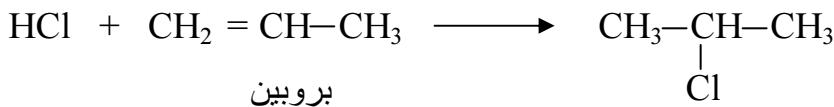


١ ، ٢ ثائي بروم بروبان

يسمي هذا التفاعل تفاعل إضافة ويقال إن البروم قد أضيف إلى الرابطة الثانية .

(٢) مع هاليدات الهيدروجين :

تضاف هاليدات الهيدروجين أيضاً إلى الالكابنات :



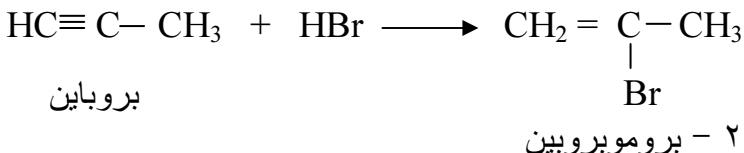
٢ - كلورو بروبان

تحكم هذا التفاعل قاعدة تسمى قاعدة ماركوفنيوكوف (Markovnikov) التي تنص على أن الهيدروجين في هذا التفاعل يضاف إلى ذرة الكربون (في الرابطة الثانية) المرتبطة أصلاً بعدد أكبر من ذرات الهيدروجين . لذا فإنه في

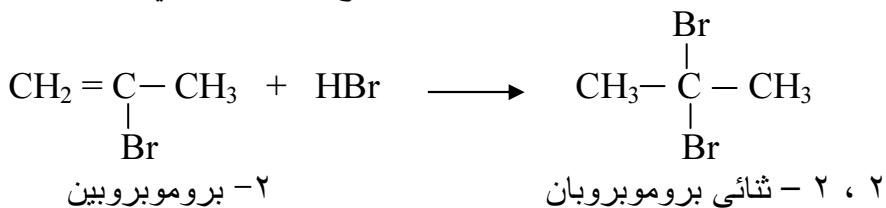
تفاعل البروبين مع كلوريد الهيدروجين يكون الناتج الرئيس هو ٢ - كلوربروبان وليس ١ - كلورو بروبان كما يشير الاحتمال الآخر .

تم تفاعلات الإضافة أيضاً إلى الرابطة الثلاثية في الألكاينات على الرغم من أنه يلزم في هذه الحالة وجود حفاز (عامل مساعد) .

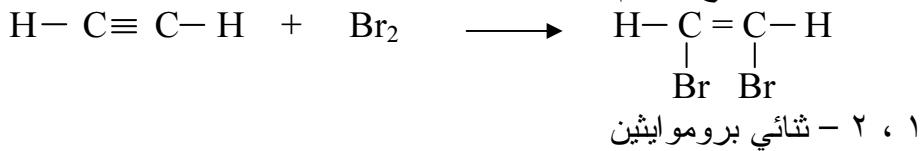
عند إضافة مول من (HBr) إلى مول من البروبين يتكون ٢ - بروموبروبين :



وعند إضافة مول ثان من (HBr) ينتج ٢ ، ٢ - ثائي بروموبروبان :



تشابه الألكاينات الألكاينات أيضاً في تفاعلات الإضافة مع الهايوجينات ، فالإيثانين يتفاعل مع البروم :



(٣) الاحتراق :

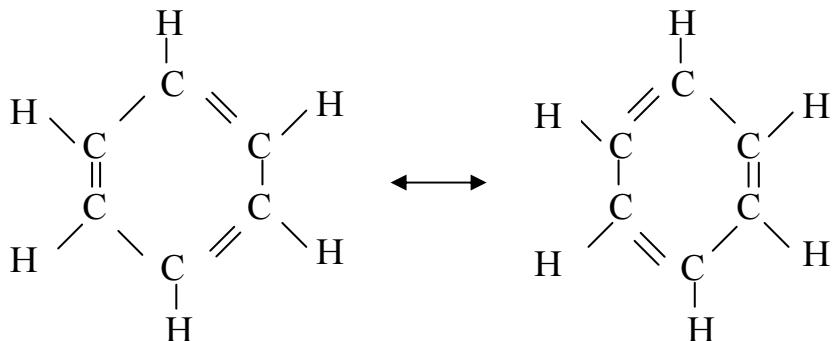
تحترق المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة في الهواء أو الأوكسجين لتكون H_2O و CO_2 أو CO اعتماداً على كمية الأوكسجين المتوفرة .

(٦-٣) المركبات الهيدروكربونية الأزوماتية (العطريّة) :

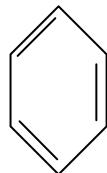
تشكل المركبات الهيدروكربونية الأزوماتية نوعاً خاصاً من المركبات الهيدروكربونية ، أبسطها مركب البنزين .

البنزين (Benzene) :

لمركب البنزين جزء حلقي يأخذ إحدى الصيغتين المترادفتين :



يمكن اختصار الصيغة البنائية للبنزين على النحو الآتي :



ونسبة لأن الروابط الثانية تتغير مواضعها فإن الصيغة البنائية غالباً ما توضح على النحو الآتي :

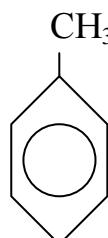


ملحوظة : البنزين الذي تدرسه هنا ليس هو المادة التي تستعمل وقوداً للسيارات بل هو مادة مختلفة .

تحتوي كل المركبات الهيدروكربونية الأرomaticية البسيطة على حلقة البنزين كجزء من تركيبها . ويجب تجنب استنشاقها .

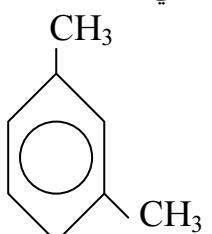
مركبات هيدروكربونية أromاتية أخرى :

يمكن استبدال بعض الهيدروجين في جزيء البنزين بمجموعات ألكيل .
فعندما يتم استبدال ذرة هيدروجين في حلقة البنزين بمجموعة ميثيل ينتج مركب ميثيل البنزين ، المعروف عادة بالتولوين :



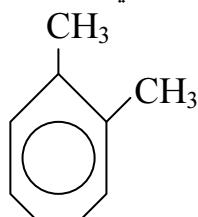
ميثيل البنزين (تولوين)

إضافة مجموعتي ميثيل إلى حلقة البنزين تعطي إمكانية تكوين ثلاثة مركبات :

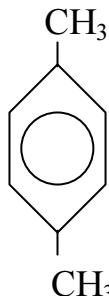


١ ، ٣ - ثائي ميثيل البنزين

أو

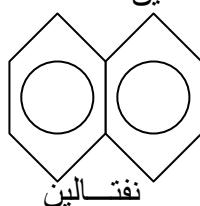


١ ، ٢ - ثائي ميثيل البنزين



١ ، ٤ - ثائي ميثيل البنزين

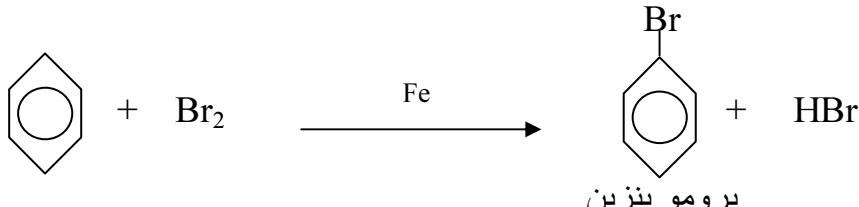
هناك نوع آخر من المركبات الهيدروكربونية العطرية ذات الحلقات المتراكفة ، أبسطها المركب المعروف بالنفتالين :



تفاعلات البنزين :

على الرغم من الفعالية الكيميائية المنخفضة لحلقة البنزين إلا أنه يمكن أن تحدث لها عدة تفاعلات تتطلب عادة عوامل مساعدة .

يتناول البنزين بالإحلال مع البروم في وجود الحديد :



برومو بنزين

للحظ أنه وعلى الرغم من وجود روابط ثنائية داخل حلقة البنزين إلا أنها تتفاعل بالإحلال ويعزى ذلك إلى الثبات الكيميائي العالي الذي تميز به الروابط غير المشبعة داخل الحلقة .

(٦-٧) المشتقات الهيدروكربونية :

(١-٦-٧) المجموعات الوظيفية (Functional groups) :

يمكن اعتبار جزيئات العديد من المركبات العضوية مركبات هيدروكربونية تم فيها استبدال واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بذرة عنصر آخر أو مجموعة ذرات . تسمى الجزيئات الناتجة بعد عملية الاستبدال بالمشتقات الهيدروكربونية ، وتسمى الذرات أو المجموعات الذرية التي حل محل الهيدروجين بالمجموعات الوظيفية وأحياناً الزمر الوظيفية .

فإذا تم مثلاً استبدال ذرة هيدروجين في جزيء الإيثان ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$) بمجموعة (- OH) يكون الناتج ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$) ، وهو المركب العضوي المعروف بالإيثanol .

تعطي كل مجموعة وظيفية للجزيء صفة أو وظيفة مميزة ، ومن هنا جاءت تسميتها بالمجموعات الوظيفية . فالمجموعة (- OH) تسمى الزمرة الوظيفية للكحول ، وبالتالي فإن أي جزيء عضوي يشتمل على هذه المجموعة يمتلك خواصاً مميزة لمجموعة خاصة من المركبات العضوية تعرف بالكحولات . يمكن وبالتالي كتابة الصيغة العامة للكحولات على النحو الآتي : (ROH) ، حيث تمثل (R) الشق الهيدروكربوني (الألكيل) في جزيء الكحول .

والجدول رقم (٦-٧) يوضح بعض المجموعات الوظيفية المهمة .

الجدول رقم (٦-٧) : بعض المجموعات الوظيفية المهمة .

المشتق الناتج	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية
كحول	ROH	- OH
* إثير	ROR'	- O -
ألهيد †	RCHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$
* كيتون	RCOR'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$
حمض كربوكسيلي †	RCOOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$
إستر * ، †	RCOOR'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$
أمين	RNH ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{H} \end{array}$

* في هذه المركبات يمكن أن يكون الشقان (R) مختلفين .

† في هذه المركبات يمكن أن تكون (R) المرتبطة بالكربون ذرة هيدروجين .

(٢-٦-٧) الكحولات :

في جزيء الكحول تحل مجموعة (OH-) محل ذرة هيدروجين في الألكان.

تسمية الكحولات :

إنَّ التسمية المنهجية المتبعة للكحولات وفقاً لقواعد الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية تقضي إضافة اللاحقة " -OL " لاسم الألكان . . فالمركب (CH₃OH) يسمى الميثanol ، و (CH₃CH₂OH) يسمى الإيثانول .

قد تكون هناك أحياناً ضرورة لتحديد موضع مجموعة (OH-) في السلسلة الكربونية ؛ فمثلاً الكحول (CH₃CH₂CH₂CH₂OH) يسمى بيوتانول - ١ ، والكحول (CH₃CH₂CHOHCH₃) يسمى بيوتانول - ٢ . والجدول رقم (٧-٧) يوضح أسماء وصيغ بعض الكحولات .

الجدول رقم (٧-٧) : أسماء وصيغ بعض الكحولات .

الصيغة البنائية المختصرة	الاسم العام	اسم الكحول وفقاً لقواعد (IUPAC)
CH ₃ OH	كحول ميثيلي	ميثanol
CH ₃ CH ₂ OH	كحول إيثيلي	إيثanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	كحول بروبيلي أولي	بروبانول - ١
CH ₃ CHOHCH ₃	كحول بروبيلي ثانوي	بروبانول - ٢
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	كحول بيوتيلي أولي	بيوتانول - ١
CH ₃ CHOHCH ₂ CH ₃	كحول بيوتيلي ثانوي	بيوتانول - ٢
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	كحول بنزيلي أولي	بنتانول - ١

تفاعلات الكحولات :

(٣-٧-٧) أكسدة الكحولات :

يسمى الإيثanol كحولاً أولياً لأن مجموعة (OH -) مرتبطة بذرة كربون ترتبط على الأقل بذرتين هيدروجين . تسمى ذرة الكربون في هذه الحالة بذرة كربون أولية .

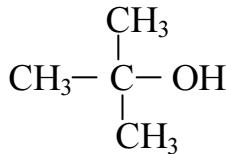
تنكسد الكحولات الأولية لتعطي الدهيدات :



في الكحولات الثانوية تكون مجموعة (OH -) مرتبطة بذرة كربون وذرة الكربون مرتبطة بذرتين هيدروجين، ومثال ذلك البروبانول - ٢ (CH₃CHOHCH₃) . تنكسد الكحولات الثانوية لتعطي مركبات تسمى كيتونات :

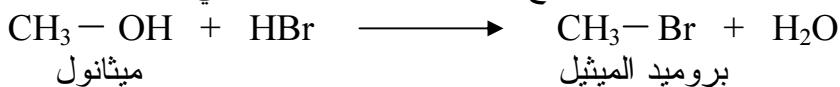


عندما تكون مجموعة (OH -) مربطة بذرة كربون وذرة الكربون مربطة بثلاث ذرات كربون ؛ يسمى الكحول في هذه الحالة كحولاً ثالثياً ، ومثال ذلك :



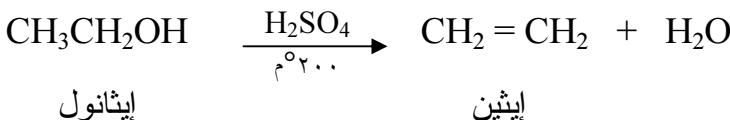
(٢) تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين :

تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لتعطي هاليدات الألكيل :

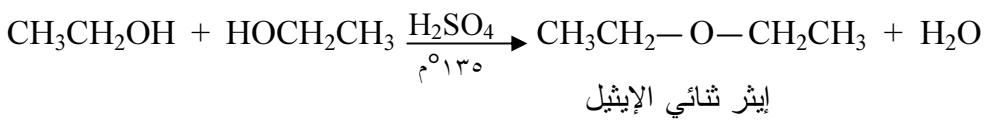


(٣) تفاعلات استخلاص الماء من الكحولات :

عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً وفي وجود حمض الكبريتيك يتم استخلاص (انتزاع) جزيء الماء من الكحول لتكوين الألكين المقابل :



عندما يتم إجراء التفاعل عند درجة حرارة منخفضة نسبياً يتم انتزاع الماء من جزيئين من الكحول ويكون في هذه الحالة مشق هيدروكربوني يعرف بالإيثر :



٤-٧-٧) الإيثرات (Ethers) :

الإيثرات مركبات لها صيغة عامة من النوع ('ROR') ولا يشترط أن تكون مجموعتا الكيل (R) و ('R') متماضتين :

ليس للإيثرات تسمية منهجية وفقاً لقواعد الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية ، ولكنها تسمى عادة بتحديد المجموعات الهيدروكربونية المرتبطة بالأوكسجين مع إضافة الكلمة "إيثر" ، فمثلاً عندما تكون مجموعتا الألکيل هما ميثيل يسمى المركب إيثر ميثيلي : $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$. والجدول رقم (٨-٧) يوضح أسماء بعض الإيثرات .

الجدول رقم (٨-٧) : أسماء بعض الإيثرات .

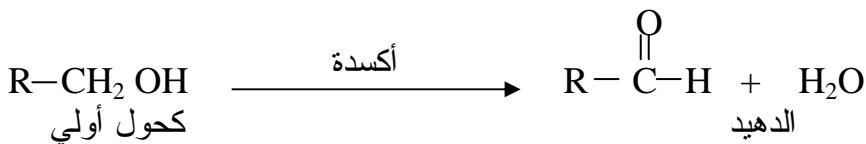
الاسم	الصيغة البنائية المختصرة
إيثر ثاني الميثيل	CH ₃ OCH ₃
إيثر ثالثي الإيثيل	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
إيثر ميثيل الإيثيل	CH ₃ CH ₂ OCH ₃
إيثر ميثيل البروبيل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₃

تفاعلات الإيثرات :

الإيثرات مركبات غير فعالة كيميائياً ، لكنها تحترق في الهواء مكونة CO₂ و H₂O .

(٥-٦-٧) الألدهيدات :

لقد لاحظنا في فقرة سابقة من هذا الفصل كيف أن الكحول الأولي يتأكسد متحولاً إلى مركب يسمى الدهيد :



تتميز الألدهيدات بوجود زمرة أو مجموعة وظيفية تسمى كربونيل (Carbonyl) $\text{C}=\text{O}$ مرتبطة بشق هيدروكربوني من ناحية ومن الناحية الأخرى بذرة هيدروجين ، الاستثناء الوحيد في هذه الحالة هو المركب الأول في مجموعة الألدهيدات والذي ترتبط فيه زمرة الكربونيل بذرتين هيدروجين من الناحيتين :



تسمية الألدهيدات :

تسمى الألدهيدات تسمية منهجية بوضع اللاحقة " - ال " مضافة إلى اسم الألkan ، إلا أن بعض الألدهيدات أسماء عامة اشتهرت بها تحتوي جميعها على اللاحقة " - الدهيد " . الجدول رقم (٩-٧) يوضح الأسماء والصيغة البنائية لبعض الألدهيدات .

الجدول رقم (٩-٧) : الأسماء والصيغة البنائية للألدهيدات الخمسة الأولى

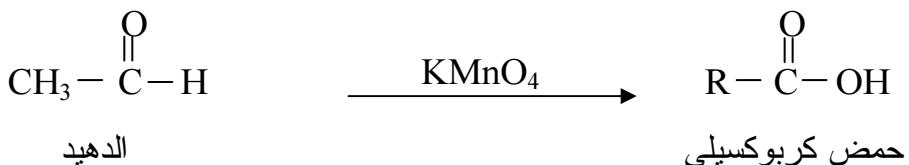
الاسم العام	الاسم المنهجي	الصيغة البنائية المختصرة
فورمالدهيد	ميثانال	HCHO
استالدهيد	إيثانال	CH ₃ CHO
-	بروبانال	CH ₃ CH ₂ CHO
-	بيوتانال	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
-	بنتانال	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO

تفاعلات الألدهيدات :

إنَّ وجود مجموعة الكربونيل يجعل الألدهيدات مركبات عضوية ذات نشاط كيميائي عالٍ .

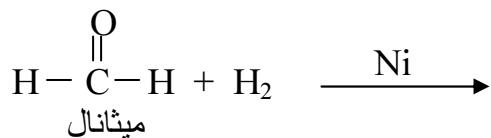
أ) أكسدة الألدهيدات :

تنكسد الألدهيدات بسهولة متحولة إلى مركبات عضوية تسمى أحماضاً كربوكسيلية :

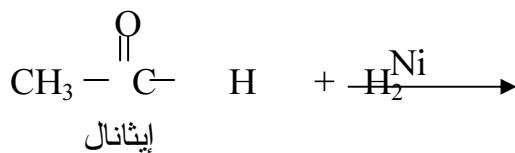


يمكن استخدام خاصية سهولة أكسدة الألدهيدات للتمييز بينها وبين مركبات أخرى تحتوي أيضاً على مجموعة كربونيل (تسمى كيتونات) كما سيتبين لك في فقرات لاحقة من هذا الفصل .

ب) تفاعل الألدهيدات كذلك بالإضافة مع الهيدروجين في وجود عامل مساعد لتعطي كحولات أولية :



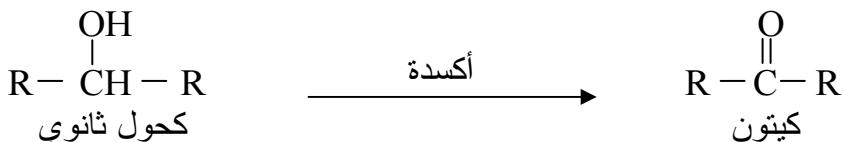
ميثanol



إيثانول

٦-٧-٦) الكيتونات :

كما اتضح لك في فقرة سابقة أن الكحولات الثانوية تتأكسد لتعطي مركبات عضوية تعرف بالكيتونات .



لكيتونات مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعتي الكيل يمكن أن تكونا مختلفتين ويمكن أن يكونا من نوع واحد .

تسمية الكيتونات :

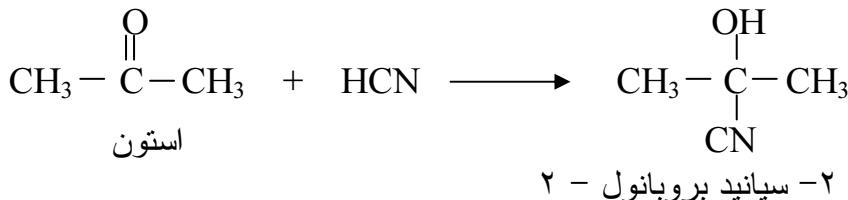
وفقاً لقواعد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية تسمى الكيتونات بإضافة اللحقة " -ون " إلى الألكان الذي اشتق منه الكيتون . إذا كان المركب يحتوي على أكثر من أربع ذرات كربون ، يوضع رقم يوضح موقع مجموعة الكربونيل في السلسلة الكربونية . الجدول رقم (١٠-٧) يوضح بعض الكيتونات .

الجدول رقم (١٠-٧) : الصيغ البنائية وأسماء بعض الكيتونات .

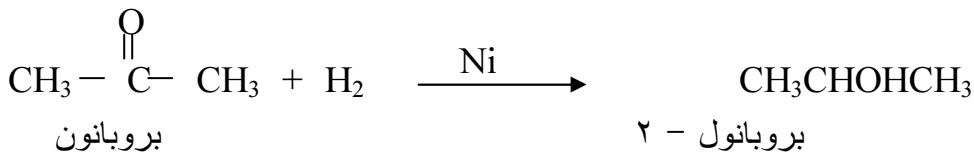
الاسم	الصيغة البنائية المختصرة
بروبانون (استون)	CH_3COCH_3
بيوتانون	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
بنتانون - ٢	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
بنتانون - ٣	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

تفاعلات الكيتونات بالإضافة :

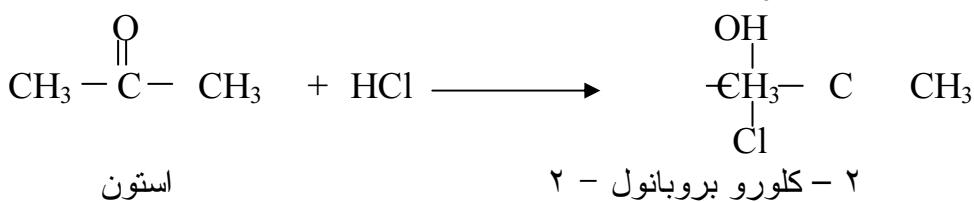
كما تفاعل الألدهيدات بالإضافة فإن الكيتونات تتفاعل أيضاً بالإضافة :
 أ) تعطي الكيتونات مع سيانيد الهيدروجين مركبات السيانو هيدرين .



ب) تفاعل الكيتونات بالإضافة مع الهيدروجين في وجود عامل مساعد لتحول إلى كحولات ثنائية :

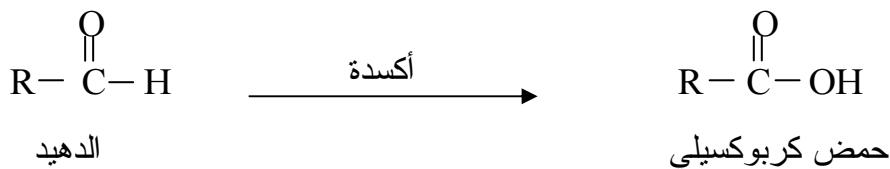


ج) تفاعل الكيتونات مع هاليدات الهيدروجين بالإضافة أيضاً مكونة مركبات الهاлиدو هيدرين :

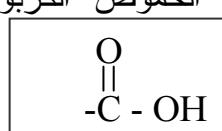


(٧-٧-٧) الحموض الكربوكسيلية :

لاحظت في فقرة سابقة أن الألدهيدات تتأكسد لتحول إلى مركبات تسمى حموضاً كربوكسيلية :



تحتوي الحموض الكربوكسيلية على مجموعة وظيفية تسمى مجموعة الكربوكسيل . $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ والقانون العام لها



تسمية الحموض الكربوكسيلية :

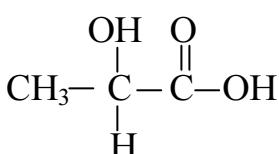
تشق الأسماء المنهجية للحموض الكربوكسيلية من الالكانات المكونة لها وذلك بإضافة اللاحقة " - ويك " (oic) إلى اسم الالكان وتسبق ذلك كلمة " حمض " . فمثلاً المركب (CH_3COOH) يسمى حمض الإيثانويك . لمعظم الحموض الكربوكسيلية أسماء عامة اشتهرت بها . انظر جدول رقم (١١-٧) .

الجدول رقم (١١-٧) : بعض الحموض الكربوكسيلية .

الاسم	الصيغة البنائية المختصرة
حمض الميثانويك (الفورميك)	HCOOH
حمض الإيثانويك (الخليك)	CH_3COOH
حمض البروبانويك	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
حمض البيوتانويك	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
حمض البنتاينويك	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

ملحوظة : من الحموض الكربوكسيلية المشهورة والمستخدمة بكثرة في المختبرات الكيميائية في عمليات التحليل الكيميائي حمض الأكساليك ، وهو حمض يحتوي الجزيء منه على مجموعتي كربوكسيل ، فهو إذن حمض ثانوي القاعدية ، لذا لم يرد مع مجموعة الحموض في الجدول رقم (١١-٧) ، إذ أن جميع الحموض الواردة في الجدول تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة .

تنشر الحموض الكربوكسيلية بكثرة في الطبيعة ؛ فحمض الميثانويك (الفورميك) يفرز في لعاب بعض أنواع النمل (النمل الأحمر) ، كما يشكل حمض الإيثانويك المكون الأساسي للخل . حمض اللاكتيك حمض كربوكسيلي يحتوي على مجموعتين وظيفيتين ؛ هما مجموعة الكربوكسيل المميزة له كحمض كربوكسيلي ومجموعة هيدروكسيل :



ويوجد حمض اللاكتيك في اللبن المتثر .

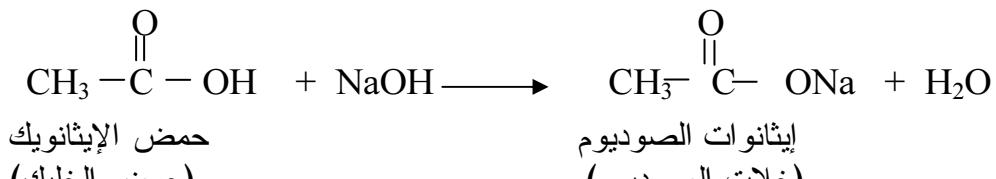
تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

تعتبر الحموض الكربوكسيلية من المركبات العضوية الفعالة كيميائياً على الرغم من أنها تعد حموضاً ضعيفاً إذا ما قورنت بالحموض المعدنية مثل (HCl) , H_2SO_4 . وتعزى الخواص الحمضية لهذه المركبات إلى وجود ذرة الهيدروجين الحمضية المرتبطة بذرة الأوكسجين في مجموعة الكربوكسيل.

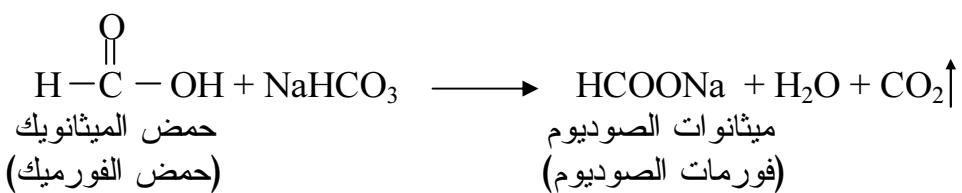
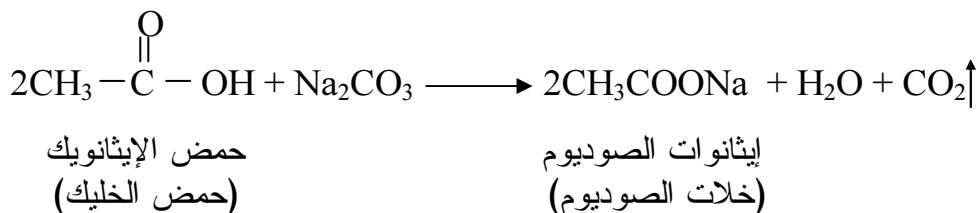
يمكن تمييز نوعين من التفاعلات للحموض الكربوكسيلية :

أولاً : تفاعلاتها كحموض ، وهي في هذه الناحية تشتراك مع الحموض المعدنية في تفاعلاتها العامة :

أ) تتعادل مع القواعد في حالاتها المائية :



ب) تتفاعل مع الكربونات والكربونات الهيدروجينية لتطلق غاز ثاني أكسيد الكربون :



ج) تفاعل مع الفلزات النشطة (التي تسبق الهيدروجين في الترتيب في السلسلة الكهروكيميائية) لتعطى غاز الهيدروجين :

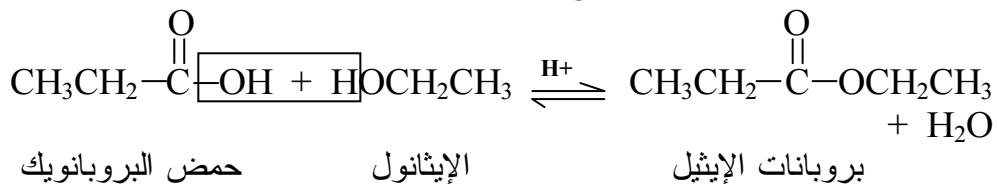


ثانياً : تفاعلاتها كمركبات عضوية تحتوي على زمرة وظيفية (زمرة الكربوكسيل) :

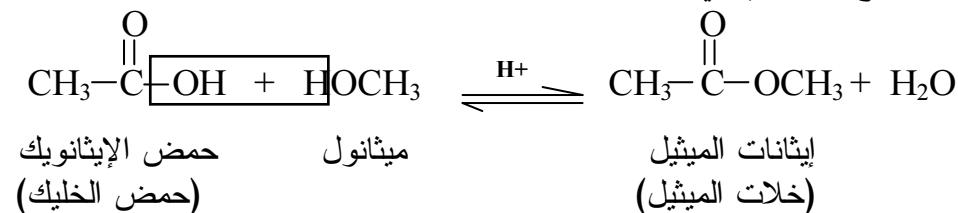
للحوض الكربوكسيلي تفاعلات أخرى مميزة لها باعتبارها مشتقات هيدروكربونية تحتوي على زمرة لها عدة تفاعلات ، نذكر منها :

١) تفاعلاتها مع الكحولات :

يمكن للرابطة (C – O) في زمرة الكربوكسيل أن تتفكك في تفاعلات تعرف بتفاعلات "الأسترة" مع الكحولات (Esterification) :



يسمى الناتج العضوي في هذا التفاعل إستر .



٨-٦-٧) الإسترات (Esters) :
للاسترات الصيغة العامة (R-C(=O)-OR') ، ويمكن الحصول عليها كما اتضح من الفقرة السابقة بتفاعل حمض كربوكسيلي مع كحول في وسط حمضي .

تسمية الاسترات :

تم تسمية الاسترات بنفس الطريقة التي تسمى بها الأملاح ، مع تسمية شق الاكيل الناتج من الكحول المرتبط بالأوكسجين يسبق اسم المجموعة الكربوكسيلية ،

$$(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$$

فمثلاً يسمى الإستر التالي

إيثانات (خلات) البروبيل

الجدول (١٢-٧) يوضح أسماء وصيغ بعض الاسترات .

الجدول رقم (١٢-٧) : أسماء وصيغ بعض السترات .

الاسم العام	الاسم المنهجي	الصيغة البنائية المختصرة
فورمات الميثيل	ميثانوات الميثيل	HCOOCH_3
خلات الميثيل	إيثانوات الميثيل	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
خلات الإيثيل	إيثانوات الإيثيل	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
-	بروبانات الميثيل	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

تنتشر السترات بكثرة في الطبيعة ، وتعزى الروائح العطرية المميزة للأزهار والنكهات في الفواكه إلى وجود هذه السترات جدول رقم (١٣-٧) .

جدول رقم (١٣-٧)

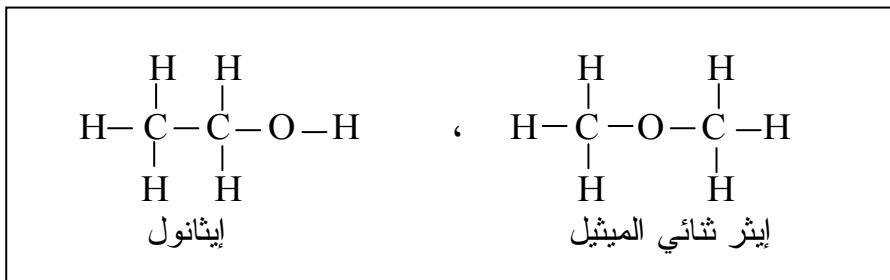
البنية	الستر	الرائحة
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	خلات الإيميل	الموز
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	خلات الأوكتيل	البرنقال
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	بيوتانات الإيثيل	الأنناس
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	بيوتانات الميثيل	التفاح

(٨-٧) الأيزوميرية (التماكب) (Isomerism) :

لعل تكون قد لاحظت أن عدداً من المركبات العضوية ، سواء أكانت هيدروكربونية أو مشتقاتها ، يشتر� في الصيغة الجزيئية ولكن عند كتابة الصيغة البنائية نجد أن لكل مركب صيغة بنائية تختلف عن المركبات الأخرى .

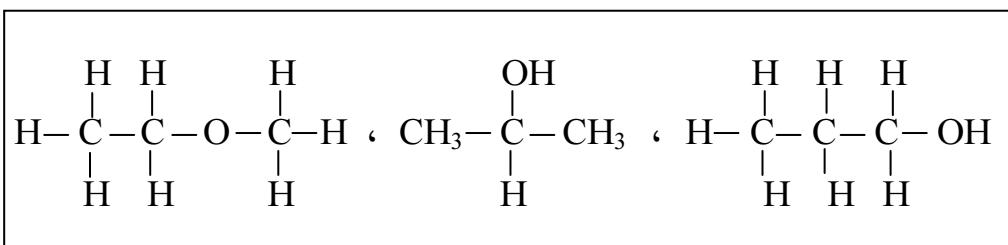
تعرف ظاهرة وجود مركبين أو أكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية بالأيزوميرية أو التماكب ، ويسمى أحياناً التشكيل . مثل هذه المركبات التي تشترك في الصيغة الجزيئية وتختلف في الصيغة البنائية يدعى كل منها باسم متشابه أو متشكل (Isomer) اقتباساً من الكلمة يونانية تعني تشابه الأجزاء .

ويمثل الشكل رقم (٢-٧) مثلاً لمركبين مختلفين تماماً ولكنهما يشتراكان في الصيغة الجزيئية (C_2H_6O) .



شكل رقم (٢-٧)

ويبين الشكل رقم (٣-٧) تراكيب بنائية لثلاثة مركبات تشتراك جميعها في الصيغة الجزيئية (C_3H_8O) . ما أسماء هذه المركبات ؟

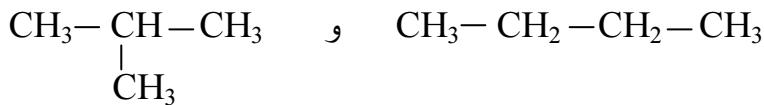


الشكل (٣-٧)

وللتماكب أنواع متعددة إلا أننا سنتعرض هنا لثلاثة أنواع منها فقط .

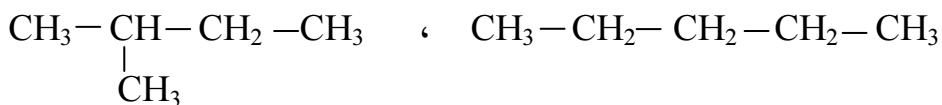
(١) تماكب السلسلة (Chain Isomerism) :

يعرف هذا النوع من التماكب في الألكانات التي تشتراك في نفس عدد ذرات الكربون والهيدروجين ، إلا أنها تختلف في طريقة ارتباط ذرات الكربون ببعضها . لا تظهر ظاهرة التماكب السلسلى في الألكانات حتى تصل إلى الصيغة الجزيئية (C_4H_{10}) حيث يكون لهذه الصيغة بنيةان مختلفان هما :

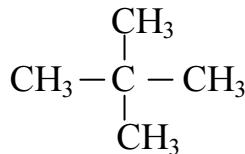


(١) البيوتان (٢) ميثيل البروبان

كما أن هناك ثلات صيغ بنائية للصيغة (C_5H_{12}) وهي :



(١) البنتان (٢) ميثيل البيوتان



٢ ، ٢ شائي ميثيل البروبان (٣)

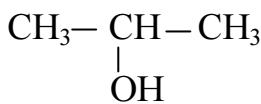
ويلاحظ أنه كلما كبرت الصيغة الجزئية ازداد عدد الصيغ البنائية المتماكبات .

وتحتختلف المركبات المتماكبة عن بعضها كيميائياً وفيزيائياً ، فقد لوحظ اختلاف في درجة الانصهار والغليان وكذلك في نشاطها الكيميائي .

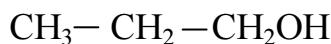
٤) التماكب الموضعي (Positional Isomerism) :

يحدث هذا النوع من التماكب في حالة المركبات العضوية المحتوية على زمر وظيفية ، فقد يختلف موضع ارتباط الزمرة بالسلسلة الكربونية مما يؤدي إلى ظهور عدد من الصيغ البنائية الممكنة للصيغة الجزئية الواحدة مما ينتج عنه مركبات تختلف في خواصها الفيزيائية والكيميائية على الرغم من اتفاقها في الصيغة الجزئية . وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا النوع من التماكب .

١ / الصيغة الجزيئية (C_3H_8O) :

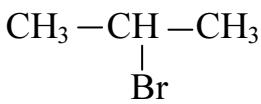


البروبانول - ٢

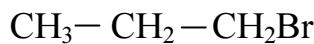


البروبانول - ١

٢ / الصيغة الجزيئية (C_3H_7Br) :



بروموبروبان - ٢



بروموبروبان - ١

٣) تماكب الزمرة الوظيفية :

يحدث هذا النوع من التماكب عندما تكون هنالك صيغة جزيئية يمكن أن تنشأ عنها صيغ بنائية لمركبات تختلف في الزمرة الوظيفية . وإليك بعض الأمثلة :

أ / الصيغة الجزيئية (C_2H_6O) :

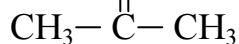


الإيثر ثنائي الميثيل



الإيثanol

ب / الصيغة الجزيئية (C_3H_6O) :



البروبانون



البروبانال

(زمرة الدهيد $-CHO$)

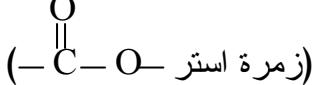
ج / الصيغة الجزيئية ($C_3H_6O_2$) :



خلات الميثيل



حمض البروبانويك



(زمرة إستر $-COO-$)

(زمرة كربوكسيل $-COOH$)

وتلاحظ أن :

١) الكحولات تتماكب وظيفياً مع الإثيرات .

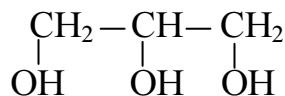
٢) الكيتونات تتماكب وظيفياً مع الالدهيدات .

٣) الأحماض العضوية تتماكب وظيفياً مع الإسترات .

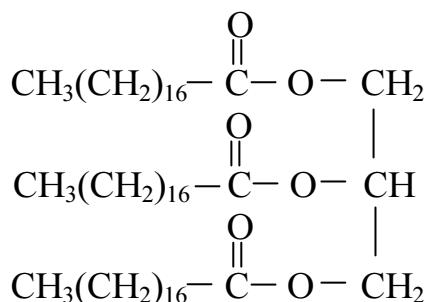
٩-٧) صناعة الصابون :

١-٩-٧) الدهون :

تعتبر الدهون النباتية والحيوانية استرات لحموض كربوكسيلية تتميز بطول السلسلة الكربونية (حموض دهنية) اتحدت مع كحولات ثلاثة تسمى الجليسروول (الجلسرين) :



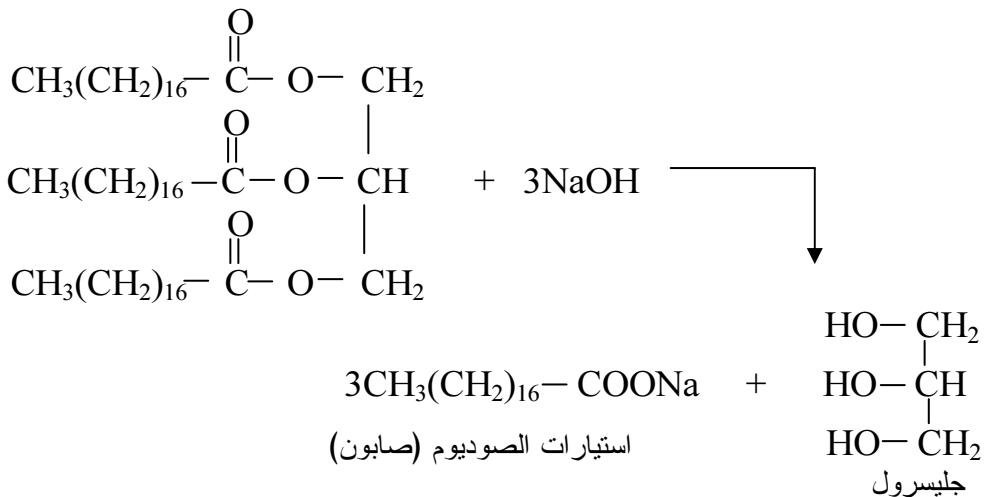
فمثلاً الاستر المكون من تفاعل حمض الاستياريک $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\overset{\text{O}}{||}\text{C}-\text{OH}$ (صيغته الجزيئية $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) مع الجليسروول يسمى ثلاثي استارات الجلسرين :



يستخدم مصطلح شحم (fat) للدهن الصلب أو الرخو ، أما مصطلح زيت (oil) فيستخدم للدهون السائلة عند درجة الحرارة العادية . تسمى الشحوم والزيوت عادة الجليسريدات (glycerides) . ومعظم الجليسريدات الطبيعية مصدرها اثنان أو ثلاثة حموض كربوكسيلية .

عندما تكون الحموض الدهنية (أو معظمها) غير مشبعة ، بمعنى أن السلسلة الكربونية تحتوي على عدد من روابط ثنائية بين ذرات الكربون ($\backslash \text{C} = \text{C} /$) يعتبر الدهن زيتاً . أما عندما تكون معظمها مشبعاً فإن الدهن يعتبر شحماً . يمكن تحويل الزيوت النباتية إلى شحوم بوساطة الهدرجة (إضافة الهيدروجين) حيث يتم تحويل معظم الروابط الكربونية غير المشبعة إلى روابط كربونية مشبعة .

(٦-٩-٦) التحلل المائي في وجود وسط قاعدي للدهون (التصبن) :
يمكن إجراء تحلل مائي في وجود قاعدة للدهون فيما يعرف بعملية التصبن (Saponification) ويكون الناتج صابوناً .



معظم أنواع الصابون العادي هي أملاح صوديوم أو بوتاسيوم لحموض دهنية.

(١٠-٧) البوليمرات العضوية الصناعية :

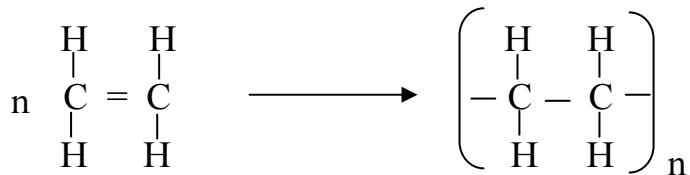
(كلمة بولي (Poly) تعني متعدد أو كثير أو عديد) والبوليمر (Polymer) عبارة عن جزيء ضخم جداً يمكن اعتباره مكوناً من عدد من الجزيئات (الوحدات) الصغيرة المتماثلة يسمى الواحد منها مونومر (Monomer) ترتبط بعضها البعض بروابط تساهمية . المواد البلاستيكية تعتبر أمثلة للبوليمرات العضوية المصنعة .

(١٠-٨) البلمرة :

العملية التي تتحدد فيها مكونات البوليمر تسمى البلمرة . وهناك نوعان رئيسان للبلمرة :

أ) بلمرة الإضافة :

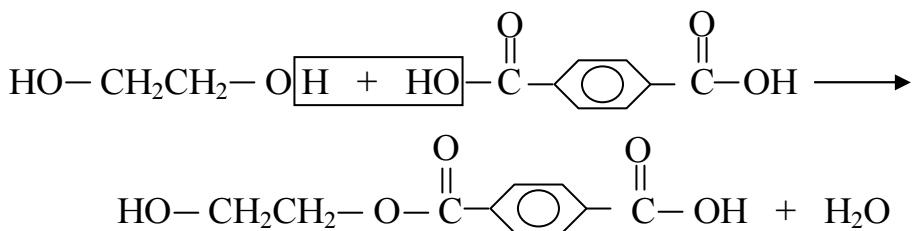
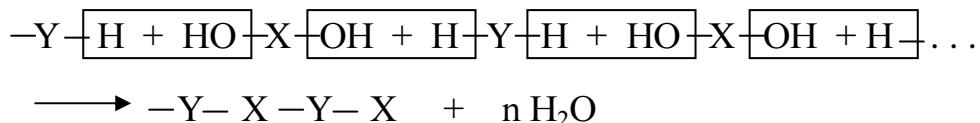
يتم تصنيع بعض البوليمرات بتفاعل يسمى بلمرة الإضافة ، حيث تتحدد الجزيئات (الوحدات) الصغيرة مع بعضها مكونة البوليمر . تكوين البلاستيك المعروف بالبولي إيثيلين يعتبر مثلاً لبلمرة الإضافة :



حيث يرتبط عدد من وحدات $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ مع بعضها بحيث يكون للناتج وزن جزيئي عالٍ جداً.

ب) بلمرة التكافُف :

في هذا النوع من البلمرة يتم بناء أو تكوين جزيئات ضخمة وذلك عندما ينفصل من جزيئين من مركبين مختلفين يحمل كل منهما زمرة ، جزيء صغير مثل الماء وتكون نتيجة ذلك ارتباط الجزيئين ببعضهما في الموقع الذي انفصل منه الجزيء الصغير . فمثلاً يتكون التريلين من بلمرة التكافُف بين الكحول الثنائي $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (الجيوكول) والحمض ثائي الكربوكسيل $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2)$. يمكن الرمز للكحول الثنائي بالصيغة $(\text{H}-\text{Y}-\text{H})$ ، ويمكن الرمز للحمض ثائي الكربوكسيل بالصيغة $(\text{HO}-\text{X}-\text{OH})$ وذلك ببساطة لتفاعل :



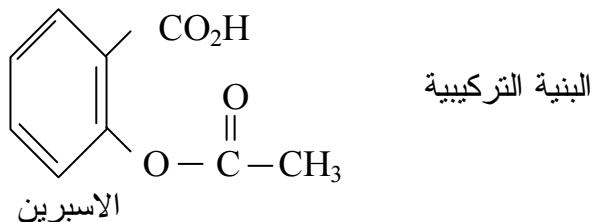
وتتواصل العملية إلى أن يتم تكوين جزيء ضخم يسمى البوليستر . (Polyester)

الجدول رقم (١٤-٧) يوضح بعض بوليمرات الإضافة .

الجدول رقم (١٤-٧) : بعض بوليمرات الإضافة .

اسم البوليمر	صيغة البوليمر	المونومر
بولي إيثيلين	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ إيثيلين
بولي بروبلين	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}}{ }\text{CH}})_n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}}{ }}\text{H}$ بروبيلين
كلوريد البولي فينيل (PVC)	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{CH}}{ }})_n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{CH}}{ }}\text{H}$ كلوريد الفينيل

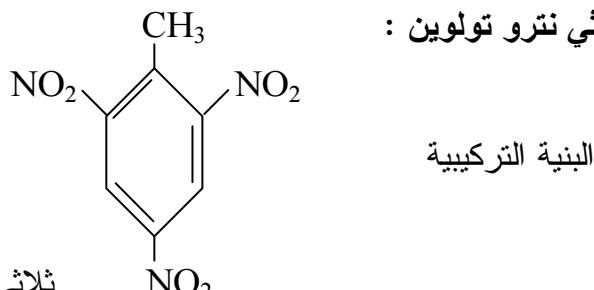
(١١-٧) بعض المركبات العضوية المعروفة :
(أ) الأسبرين :



ملحوظة :

- ١/ يصنف الاسبرين كمادة حمضية .
- ٢/ يستخدم كمادة علاجية .
- ٣/ يوجد طبيعياً في بعض النباتات ، كما يحضر صناعياً .

(ب) ثلاثي نترو تولوين :



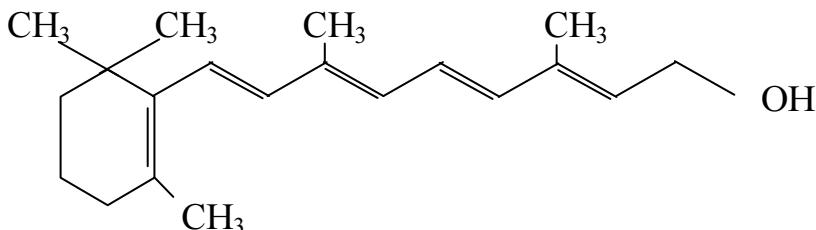
ثلاثي نترو تولوين (TNT)

ملحوظة :

- /١ يحضر صناعياً .
- /٢ مادة متقدمة .
- /٣ درجة انصهاره 81°C .

(ج) فيتامين A :

البنية التركيبية :



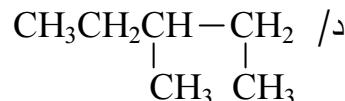
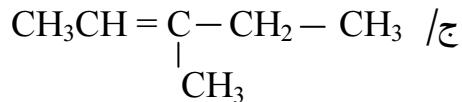
- ملحوظة :**
- /١ يصنف فيتامين A كمادة كحولية .
 - /٢ يوجد طبيعياً في معظم النباتات كما يحضر صناعياً .
 - /٣ من المواد الغذائية الضرورية لجسم الإنسان والحيوان .

تمرين (١-٧)

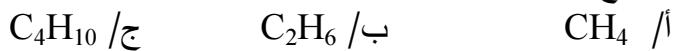
(١) اكتب صيغة بنائية للمركبات التالية :

- أ/ ٤ ، ٢ ، ٤ ، ٤ - رباعي ميثيل البنتان .
- ب/ ٣ - إيثيل - ٢ ، ٢ - ثنائي ميثيل البنتان .
- ج/ ٤ - إيثيل - ٢ ، ٣ - ثنائي ميثيل الهكسان .

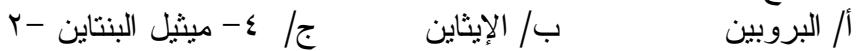
(٢) سُمّ المركبات ذات الصيغة البنائية التالية :



٣) سِّمْ وَاكْتُبِ الصِّيَغَةَ الْبَنَائِيَّةَ لِلْمَرْكَبَاتِ الْعَضُوِيَّةِ النَّاتِجَةِ مِنْ تِفَاعُولِ مَوْلٍ وَاحِدٍ مِنْ Cl_2 مَعْ مَوْلٍ وَاحِدٍ مِنْ :



٤) سِّمْ وَاكْتُبِ الصِّيَغَةَ الْبَنَائِيَّةَ لِلْمَرْكَبَاتِ الْعَضُوِيَّةِ النَّاتِجَةِ مِنْ تِفَاعُولِ مَوْلٍ وَاحِدٍ مِنْ HBr مَعْ مَوْلٍ وَاحِدٍ مِنْ :



٥) مَا نَوْعُ الْمَرْكَبِ النَّاتِجِ عِنْدَ أَكْسَدَةِ :

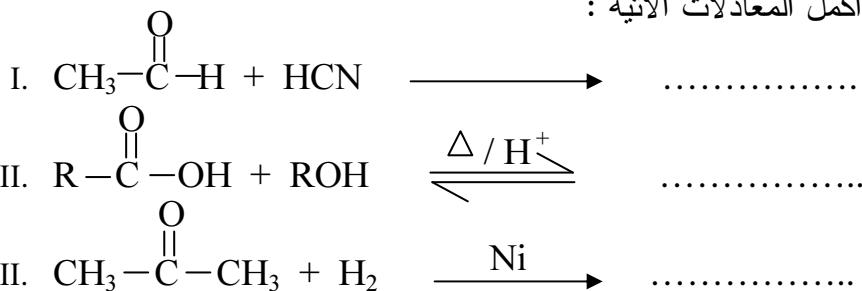


٦) خَلِيلٌ يَحْتَوِي عَلَى الْمِيَثَانُولِ ، الإِيَثَانُولِ وَهَمْضُ الْكَبْرِيتِيكِ عِنْدَ درَجَةِ ١٣٥°م . سِّمْ الإِشْرَاطَاتِ الَّتِي يُمْكِنُ أَنْ تَتَكَوَّنَ مِنْ هَذَا الْخَلِيلِ .

٧) وَضَّحْ كِيفَ تَحْضُرُ كُلُّاً مِنَ الْمَرْكَبَاتِ الْأَتِيَّةِ مِبْدِئًا مِنَ الْمَادَةِ الْمُوضَّحةِ :



٨) أَكْمَلِ الْمَعَادِلَاتِ الْأَتِيَّةَ :



٩) يَتَفَاعُلُ الْمَرْكَبُ الْعَضُوِيُّ الْمُشَبِّعُ (A) مَعَ غَازِ الْبِرُومَهُونَ (B) فِي ضَوْءِ الشَّمْسِ غَيْرِ الْمُبَاشِرِ فَيَتَكَوَّنُ الْبِرُومِيدُ (B) وَعِنْدَ تَسْخِينِ الْبِرُومِيدِ (B) مَعَ هِيدْرُوكْسِيدِ الْصُّودِيُّومِ يَنْتَجُ الْكَحُولُ (C) ذَا الصِّيَغَةِ الْجَزِئِيَّةِ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) وَبِرُومِيدِ الْصُّودِيُّومِ. يَتَفَاعُلُ الْمَرْكَبُ (C) مَعَ خَرَاطَةِ النَّحَاسِ عِنْدَ درَجَةِ حرَارَةِ ٣٠٠°م مَكُونًا النَّاتِجَ (D) وَغَازَ الْهِيدْرُوجِينِ . يَتَفَاعُلُ الْمَرْكَبُ (D) بِالْمُسْخِينِ مَعَ أُوكْسِيدِ النَّحَاسِيَّكِ لِيُعْطِيِ الْحَامِضَ (E) وَأُوكْسِيدِ النَّحَاسُوْزَ . عِنْدَ تَفَاعُلِ الْمَرْكَبِ (C) وَ (E) فِي وُجُودِ حَامِضِ غَيْرِ عَضُوِيِّ كَعَامِلِ مَسَاعِدٍ يَتَكَوَّنُ الْإِسْتَرُ (F) .

أ/ سِّمْ الْمَرْكَبَاتِ A ، E ، D ، C ، B ، F .

ب/ اكْتُبِ مَعَادِلَاتِ مُوزَوْنَةٍ لِكُلِّ التَّفَاعُلَاتِ الْكِيمِيَّيَّةِ الْمُذَكُورَةِ أَعْلَاهُ .

١٠) سُمّ وبيّن برسم البنية التركيبية التماكبية للصور المتماكبة للمركبات الآتية مع ذكر نوع التماكب في كل حالة :



- (١١) أ/ اكتب معادلات توضح تحضير الصابون .
ب/ ما أنواع التماكبات المختلفة ؟ أعط مثلاً واحداً لكل نوع .

(٨) الفصل الثامن

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

(١-٨) مقدمة :

الكيمياء الكهربائية هي دراسة التغيرات الكيميائية التي تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربائية وتحتulis الكيمياء الكهربائية بشيئين هما :

- ١) التحليل الكهربائي : وهو تفكيك المادة نتيجة لمرور الكهرباء خلالها .
- ٢) تأثير الخلية الكهروكيميائية : وهو دور التفاعل الكيميائي كمولد للكهرباء .

لقد علمنا أن الطاقة لها عدة أشكال ويمكننا تحويل شكل إلى آخر . في الصف الثامن بمرحلة الأساس درست كيف تستطيع تحويل الطاقة الكيميائية إلى كهربائية في الخلايا الكهربائية .

في هذا الباب ندرس بشيء من التفصيل تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية .

إن عملية تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية هي عملية استخدام الطاقة الكهربائية في إحداث التفاعل الكيميائي ، ومثل هذه العملية تسمى التحليل الكهربائي (Electrolysis) . والمنظومة التي تغذى بالتيار الكهربائي تسمى بخلية التحليل الكهربائي (electrolytic cell) . ومثال لعملية التحليل الكهربائي عملية تحليل الماء إلى عناصره معملياً بإمداد التيار الكهربائي خلال الماء .



والتحليل الكهربائي عملية هامة في الصناعة مثل إنتاج بعض العناصر كالالمونيوم ، النحاس ، الكلور وغيرها . وسنعرض لبعض ذلك لاحقاً بشيء من التفصيل .

إنَّ عكس العملية السابقة هي أن نحصل على تيار كهربائي نتيجة التفاعل الكيميائي . أي تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية . يسمى مثل هذا التفاعل تفاعلاً كهروكيميائياً وتسمى المنظومة بال الخلية الكهروكيميائية أو قديماً تسمى بالخلية الجلفانية أو الخلية الفولتية ومثال بسيط لهذه الخلية هي حجارة البطارية العادية .

نحن نعلم أن الكهرباء هي عبارة عن سريان الألكترونات عبر الموصل أو أي أجسام مشحونة كهربائياً وهذا يعني بالضرورة أن العمليات الكيميائية التي تحدث

في خلايا التحليل الكهربائي أو الخلايا الكهروكيميائية تنتج عن تفاعلات أكسدة واختزال (Oxidation - Reduction).

(٤-٨) تفاعلات الأكسدة والاختزال :

لقد درست تفاعلات الأكسدة والاختزال في مقرر كيمياء الصف الأول والآن حاول الإجابة عن هذه الأسئلة .

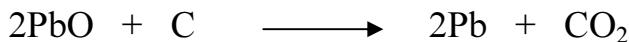
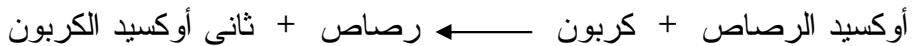
- (أ) ما التأكسد (ثلاثة تعريفات) ؟
- (ب) أي التعريفات في (أ) أشمل ؟
- (ج) ما الاختزال (ثلاثة تعريفات) ؟
- (د) أي التعريفات في (ج) أشمل ؟
- (ه) ماذَا نعني بـأن عملية التأكسد والاختزال متلازمتان ؟
- (و) ما العامل المؤكسد ؟
- (ز) ما العامل المخترل ؟

(٤-٩) تجارب في التأكسد والاختزال :

تجربة (١) :

سخن قليلاً من أوكسيد الرصاص مع بعض الكربون في انبوبة اختبار .
ماذا تلاحظ ؟

تحصل على حبيبات فلز الرصاص . إن الذي يحدث فعلاً هو أن الكربون يتآكسد إلى ثاني أوكسيد الكربون أي يقوم بدور العامل المخترل بينما يتم اختزال أوكسيد الرصاص إلى فلز الرصاص .

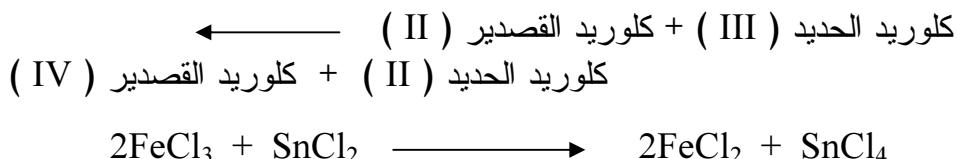


كرر نفس التجربة مع أوكسيد النحاس ؟

هل يتآكسد فلز النحاس ؟ اكتب المعادلة وعين العامل المؤكسد والعامل المخترل .

تجربة (٢) :

صب مقداراً من محلول كلوريد الحديد (III) في محلول كلوريد القصدير (II) في أنبوبة اختبار . ماذا تشاهد ؟
يتآكسد كلوريد القصدير (II) إلى كلوريد القصدير (IV) وبختزال كلوريد الحديد (III) إلى كلوريد الحديد (II) حسب التفاعل الآتي :



(٤-٢-٨) عدد الأكسدة :

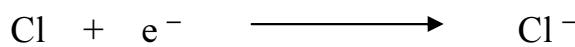
عدد الأكسدة : هو عدد الشحن السالبة أو الموجبة التي يفترض أن تحملها ذرة العنصر في مركب أيوني أو إسهامي .



فمثلاً في المركب الأيوني كلوريد الصوديوم تفقد ذرة الصوديوم الكتروناً واحداً لتتحول إلى أيون الصوديوم الموجب أحادي الشحنة .



هذا اللكترون تكتسبه ذرة الكلور لتتحول إلى أيون الكلور السالب أحادي الشحنة .



هنا نقول أن عدد الأكسدة للصوديوم في المركب NaCl هو (+ ١) وللكلور (- ١) .

كذلك في المركب الأيوني (MgCl_2) تفقد ذرة المغنيزيوم اللكترونين لتتحول إلى أيون المغنيزيوم الموجب ثنائي الشحنة .



هذان الالكترونان تكتسبهما ذرتان من الكلور كما في حالة مركب NaCl .
نقول هنا أن عدد الأكسدة للمغنيزيوم هو (+ ٢) .

أما في حالة الروابط التساهمية مثل الماء H_2O فإننا نفترض أن الالكترونات قد انتقلت كلية من الذرات بالرغم من أنها اللكترونات مشاركة . ففي الماء نفترض أن اللكترونين انتقلا من ذرتى الهيدروجين إلى الأوكسجين . عدد

الأكسدة إذن يعطينا فكرة عن عدد الالكترونات التي فقدتها الذرة المتعادلة لتحول إلى أيون موجب عليه عدد من الشحنات تساوي عدد الالكترونات المفقودة أو عدد الالكترونات التي اكتسبتها الذرة لتحول إلى أيون سالب عليه عدد من الشحنات تساوي عدد الالكترونات المكتسبة من ذرات أخرى .
مثلاً في مركب H_2S تفقد ذرتا الهيدروجين الكترونين (الكترونًا من كل ذرة هيدروجين) :



ويكون عدد الأكسدة للهيدروجين (۱+) .

تكتسب ذرة الكبريت الالكترونين لتحول إلى أيون الكبريتيد السالب (S^{2-}) ولذلك فإن عدد الأكسدة للكبريت هو (۲-) .

إن تحديد عدد الأكسدة في الأيونات والمركبات ليس سهلاً دائمًا ولذلك وضعت بعض القواعد المتفق عليها نوردها فيما يلي :

(۱) عدد الأكسدة للذرة المتعادلة الحرة يساوي صفرًا مهما كان تعقيد الجزيء الذي توجد به ، مثل H ، Mg ، Fe ، وكذلك للعناصر في حالتها العادية مثل H_2 ، Cl_2 هو أيضًا يساوي صفرًا .

(۲) عدد الأكسدة للأيون أحادي الذرة يساوي الشحنة التي يحملها الأيون كما ونوعًا. فمثلاً Na^+ (۱+) ، F^- (۱-) ، S^{2-} (۲-) ، Fe^{2+} (۲+) .

(۳) المجموع الجبري لأعداد الأكسدة لكل الذرات في الجزيء المتعادل يساوي صفرًا .

(۴) مجموع أعداد التأكسد للذرات المكونة لأيون متعدد الذرات يساوي الشحنة التي يحملها الأيون كما ونوعًا .

(۵) عدد الأكسدة للأوكسجين في كل مركباته (۲-) مثل H_2O ، CuO ما عدا في مركبات البيروكسيدات مثل H_2O_2 ، Na_2O_2 فيكون عدد أكسدة الأوكسجين (۱-) ، وعندما يتحد مع الفلور (OF_2) يكون عدد تأكسده (۲+) .

(۶) عدد الأكسدة للهيدروجين في كل مركباته (۱+) مثل H_2O ، NH_3 ، BaH_2 ، NaH . عدد أكسسته يساوي (۱-) .

(۷) عدد الأكسدة لمجموعة الأقلاء مثل Na ، K (المجموعة ۱) هو (۱+) في جميع مركباتها .

(۸) عدد الأكسدة لمجموعة القلوبيات الأرضية - المجموعة (۲) مثل Ca و Mg في جميع مركباتها هو (۲+) .

(٩) عدد الأكسدة للهالوجينات - المجموعة (٧) - في مركباتها الثانوية مثل HCl ، NaBr ، HF .

(١٠) عدد الأكسدة للكبريت - المجموعة (٦) - في مركباته الثانوية مثل H_2S ، FeS هو (٢-) باستثناء مركباته مع الأوكسجين والفلور .

مثال (١-٨) : ما عدد الأكسدة للكلور في أيون ClO_4^- ؟
 - من القاعدة (٥) فإن عدد الأكسدة للأوكسجين هو (٤-) ولذلك مجموع أعداد الأكسدة لأربع ذرات أوكسجين هو $(4 \times 4) = 8-$.
 - بما أن الأيون يحمل شحنة (-) فإن الكلور لا بد أن يحمل شحنة تساوي (٨-) بحيث : $\text{س} + (8-) = 8-$
 $\text{س} = 1 - 8+ = 1+$

مثال (٢-٨) : ما عدد أكسدة الكروم في مركب $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ؟
 - عدد الأكسدة للأوكسجين (٢-) - القاعدة (٥) - وبما أن هناك سبعة ذرات أوكسجين يكون مجموع أعداد الأكسدة للأوكسجين يساوي $(7 \times 2-) = 14-$.

- من القاعدة (٧) فإن عدد الأكسدة للبوتاسيوم هو (+) وبما أن لديه ذرتان بوتاسيوم يكون مجموع أعداد الأكسدة لهما يساوي $(2+ \times 2+) = 4+$.
 - من القاعدة (ب) مجموع أعداد الأكسدة لجزيء ثانٍ كرومات البوتاسيوم يجب أن يساوي صفرأ لأنه متعادل وعليه إذا فرضنا أن عدد الأكسدة للكروم يساوي (س) ولدينا ذرتان من الكروم يكون مجموع أعداد الأكسدة لذرتين الكروم (٢س) ولذلك :

$$\begin{aligned} 2s + (2+) + (4-) &= صفر \\ 2s + 2 - 4 &= صفر \\ 2s - 2 &= صفر \\ 2s &= 2 \\ s &= 1 \end{aligned}$$

.: عدد الأكسدة لذرة الكروم هو (1^+) ، Cr^{1+} .

إن أعداد الأكسدة ليست شيئاً حقيقياً بالكامل ولكنها وسيلة مفيدة لفهم التفاعلات الكيميائية ؛ فكما ذكرنا نجد للعنصر الواحد أكثر من عدد أكسدة واحد كماً ونوعاً ، بل أحياناً نجد أن بعض أعداد الأكسدة تحمل كسوراً وليس كلها أعداد صحيحة .

مثال (٣-٨) : ما عدد الأكسدة لذرة الكبريت في المركب $(Na_2S_4O_6)$ ؟
من القاعدتين رقم (٧) و (٥) نجد أن أعداد التأكسد لهذه الذرات كالتالي :

$O^{(2-)} \times 2 + Na^{(1+)} \times 4 = صفر$

$$2 + 4س = صفر$$

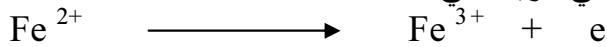
$$12 - 4س = صفر$$

$$4س = 10 +$$

$$\therefore س = 2.5$$

ملحوظة : رغم أن عدد التأكسد في المثال أعلاه كسرًا ، إلا أن عدد الالكترونات الكلية المفقودة من ذرات الكبريت الأربع = ١٠ الالكترونات (وهو عدد صحيح) .

بوسعنا أن نعرف الأكسدة والاختزال بدلالة أعداد الأكسدة كالتالي : "الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة" . فمثلاً :



نقول أن Fe^{2+} تأكسد إلى Fe^{3+} لزيادة عدد أكسدته من (٢+) إلى (٣+) .

ذلك الاختزال هو " النقص في عدد الأكسدة " فمثلاً في التفاعل :



قل رقم الأكسدة للكلور من صفر (Cl_2) إلى (-١) أي تحول إلى مزيد من السالب فهو قد اخترل (عامل مؤكسد) ، بينما الزنك تحول من الصفر (Zn) إلى (٢+) فنقول أنه قد تأكسد . لزيادة عدد أكسدته فهو عامل مخترل .

ولذلك نلخص الأمر كالتالي :

(١) المادة التي تتأكسد تفقد الكتروناتها ويزيد عدد الأكسدة فيها وتمثل العامل المخترل .

(٢) المادة التي تخترل تكتسب الكترونات وينقص عدد الأكسدة فيها وتمثل العامل المؤكسد .

يزداد عدد الأكسدة - يقوى العامل المخترل

..... ، 3^- ، 1^- ، صفر ، 1^+ ، 2^+ ، 3^+ ، ←

ينقص عدد الأكسدة - يقوى العامل المؤكسد

(٤-٢-٨) التمييز بين التكافؤ و عدد التأكسد :

المركبات الخمسة التالية هي مركبات للكربون . لاحظ أن الكربون يرتبط بأربعة روابط إسهامية في جميعها و عليه فإن تكافؤ الكربون أربعة في كل حالة .

CH_2Cl_2 (٣)	CH_3Cl (٢)	CH_4 (١)
كلوريد الميثيلين	كلوريد الميثيل	الميثان
	رابع كلوريد الكربون	الكلورفورم

ولقد سبق أن تعرفت على التكافؤ من قبل ونعيد هنا تعريف التكافؤ .
للمراجعة .

التكافؤ هو عدد الالكترونات التي تكتسبها أو تفقد她 أو تشارك بها ذرة العنصر ذرة عنصر آخر لتصل إلى حالة الثبات الكيميائي المشابه لأقرب غاز نبيل . بمعنى آخر أن يكتمل مداره الخارجي إلى ثمانى الكترونات .

إذا طبقنا الفقرتين (٦) و (٩) من القواعد السابقة والخاصة بحساب أعداد التأكسد للهيدروجين والهالجينات يمكننا حساب عدد التأكسد للكربون في المركبات السابقة على النحو الآتي :

- ١) في الميثان عدد تأكسد الكربون يساوي (-٤) .
- ٢) في كلوريد الميثيل عدد تأكسد الكربون يساوي (-٢) .
- ٣) في كلوريد الميثيلين عدد تأكسد الكربون يساوي (صفرًا) .
- ٤) في الكلوروفورم عدد تأكسد الكربون يساوي (+٢) .
- ٥) في رابع كلوريد الكربون عدد تأكسد الكربون يساوي (+٤) .

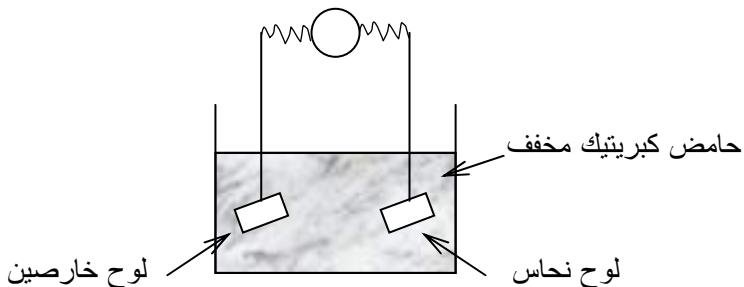
(٤-٢-٩) الحصول على الطاقة الكهربائية من تفاعلات الأكسدة والاختزال :

في هذا الجزء من الباب سوف نناقش كيف نستطيع أن نحصل على الطاقة الكهربائية نتيجة تفاعلات الكيميائية .

تجربة (٣) :

ضع حجماً مناسباً من حمض الكبريتิก المخفف في كأس متوسط الحجم واغمر فيه لوحين أحدهما من الخارصين والآخر من النحاس بحيث يكونان مفصولين عن بعضهما في الحامض .

قم بتوصيل اللوحين بمصباح كهربائي (لمبة) صغيرة أو بجهاز الفولتميتر مستعملاً سلكاً موصلًا للكهرباء ومشبكين من المعدن للإمساك بهما على اللوحين (انظر شكل (١-٨)) .



شكل (١-٨) : الخلية الكهربائية .

- الآن أغلق الدائرة الكهربائية . ماذا تلاحظ ؟

- هل أضاء المصباح ؟ هل سجل الفولتميتر أي قراءة ؟ امسح لوح النحاس بمنشف حيناً بعد آخر ولاحظ تأثير ذلك على إضاءة المصباح أو قراءة الفولتميتر .

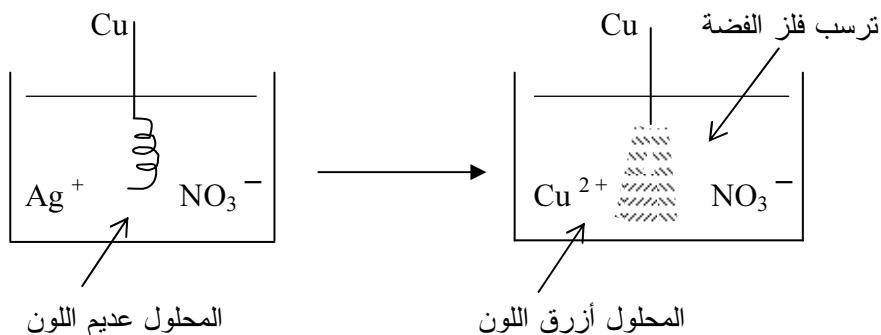
من هذا نستخلص الحقائق الآتية :

- (أ) أن طاقة كهربائية قد تولدت فيمنظومة الكأس والدليل على ذلك إضاءة المصباح وتسجيل الفولتميتر لقراءة أكثر من الصفر .
- (ب) تصاعد غاز حول لوح النحاس دليل على حدوث تفاعل كيميائي في هذه المنظومة .

هذه المنظومة تسمى الخلية الكهربائية وهي مثال ل الخلية فولتا التي ابتكرها العالم الإيطالي فولتا (١٨٠٠م) وهو أول من أثبت أنه يمكننا إنتاج الطاقة الكهربائية من التفاعلات الكيميائية .

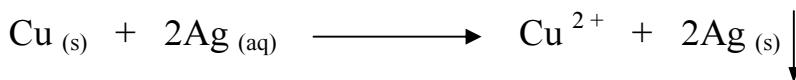
تجربة (٤) :

اغمس سلكاً من النحاس في كأس مملوء بمحلول نترات الفضة المائي .
بعد مضي بعض الوقت تشاهد أن الفضة بدأت تترسب على سلك النحاس (مكونة ما يشبه الشجرة) ، وأن النحاس بدأ يذوب في المحلول وبدأ لون المحلول يتغير إلى الأزرق (شكل ٢-٨) .



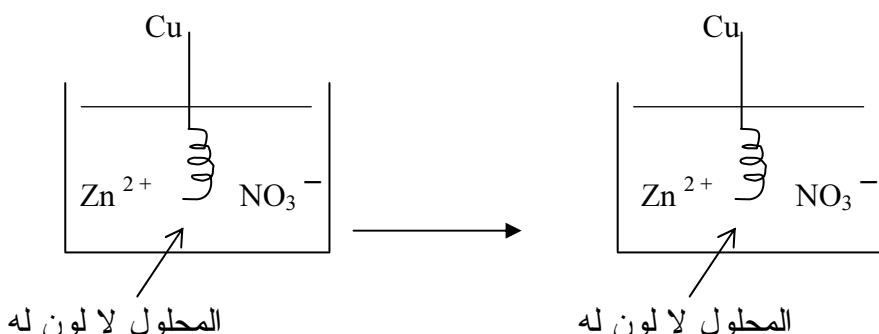
شكل (٢-٨) : تفاعل النحاس مع محلول نترات الفضة المائي .

يمكننا كتابة معادلة هذا التفاعل كالتالي :



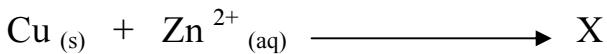
تجربة (٥) :

اغمس سلك النحاس في كأس مملوء بمحلول نترات الخارصين كما في الشكل (٣-٨) .



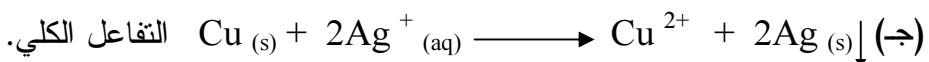
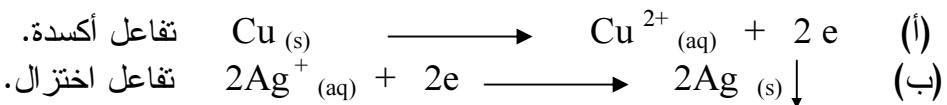
شكل (٣-٨) : تفاعل النحاس مع محلول نترات الخارصين .

ونلخص المشاهدة في أنه لا يحدث تفاعل بين النحاس ومحلول نترات الخارصين .



من هاتين المشاهدتين يمكننا أن نستنتج أن فلز الفضة له " ميول " أكثر لاستقبال الألكترونات من النحاس ولذلك أزاح النحاس من مركباته ، أي أن اختزال الفضة أسهل من اختزال النحاس . أما الخارصين فهو أكثر صعوبة في تقبيله للاكترونات من النحاس ولذلك لم يستطع النحاس إزاحتة من مركباته - أي اختزاله . أي أن اختزال النحاس أسهل من اختزال الخارصين .

التفاعل بين النحاس ونترات الفضة يمكننا كتابته على النحو التالي :



المعادلة (أ) تسمى نصف التفاعل (الأكسدة) والمعادلة (ب) تسمى نصف التفاعل (الاختزال) .

أي يمكننا أن ننصف التفاعل الكلي (ج) باعتباره حاصل جمع لنصفي تفاعل (أ) و (ب) .

تعتبر طريقة نصف التفاعل طريقة مفيدة لوزن معادلات الأكسدة والاختزال ولا بد من التأكد أن عدد الألكترونات المفقودة في نصف التفاعل (الأكسدة) تساوي تماماً عدد الألكترونات المكتسبة في نصف التفاعل (الاختزال) وذلك بضرب المعادلتين أو إدراهما في المعاملات المناسبة إن دعت الضرورة لذلك كما في المثال السابق .

إن ميول الذرة لاكتساب الألكترون يقاس بقيمة الإلفة الإلكترونينية بينما ميول الذرة لفقدان الكترون يقاس بقيمة طاقة التأين لذرة . هذان المقياسان يصلحان في حالة أن تكون الذرات في الحالة الغازية .

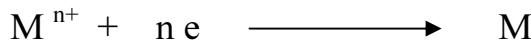
أما عند وجود الذرات في المحاليل فإن المقياس هو ما نسميه بجهد القطب .

٤-٨) جهد القطب : (Electrode potential)

عندما يغمس قضيب من الفلز (M) في محلول أحد مركيباته - أي يحتوي محلول على أيونات الفلز (M^{n+}) - يسمى القضيب بالقطب (electrode). والمنظومة التي تتكون من القطب ومحلول أحد مركيبات الفلز الذي يكون مادة هذا القطب تسمى خلية النصف (half-cell). انظر شكل (٤-٨).

في هذه الحالة هنالك ثلاثة تفاعلات محتملة :

- (١) أن تصطدم أيونات الفلز في محلول بالقطب دون أن يحدث لها أي تأثير .
- (٢) أن تصطدم أيونات الفلز في محلول بالقطب وتكتسب الكترونات لتحول إلى ذرة الفلز .

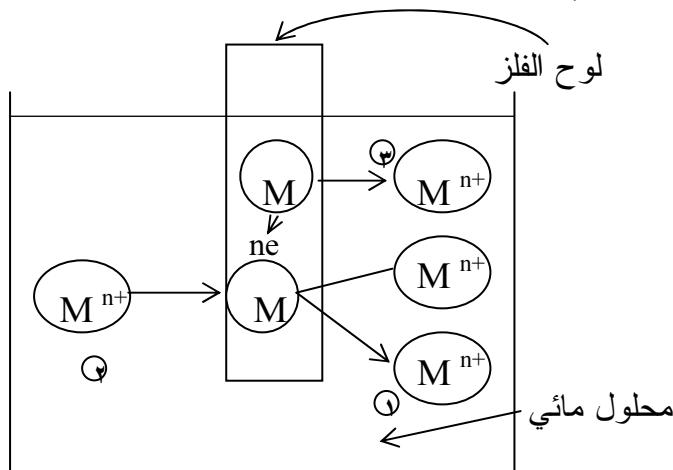


أي تحدث عملية اختزال لأيون الفلز عند القطب وتن تكون شحنة موجبة على القطب .

- (٣) أن تفقد ذرة من القطب الكترونات وتدخل محلول كأيون M^{n+} .



أي يتآكسد الفلز وتن تكون شحنة سالبة على القطب .



شكل (٤-٨) : خلية النصف .

النتيجة أن هناك قطباً اكتسب شحنة سالبة بينما محلوله اكتسب شحنة موجبة مثل لوح خارصين مغمور في محلول مخفف من كبريتات الخارصين . بينما في حالة النحاس في محلول كبريتات النحاس يصبح لوح النحاس موجباً ومحلوله سالب الشحنة . أي عكس الذي يحدث في حالة لوح الخارجين .

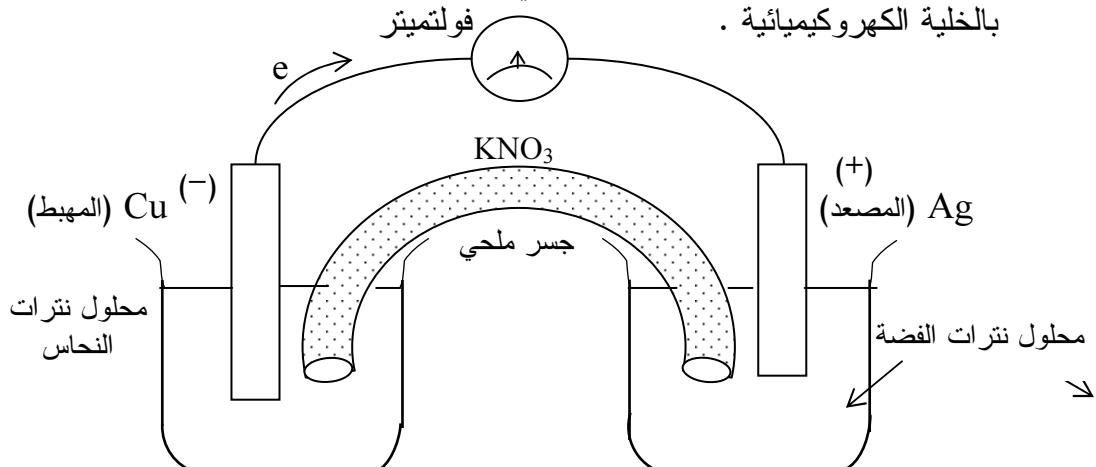
من الواضح أن وجود تركيز لشحتين إحداهما موجبة والأخرى سالبة داخل المنظومة يولـد فرق جهد بينهما - أي بين القطب ومحلوله يسمى جهد القطب .

لقد اصطلاح العلماء على أن يكون جهد القطب سالباً إذا كان الفلز سهل التأكسد مثل الخارجين وعناصر مجموعة الأقلاء والماغنيزيوم والحديد ، كما يكون جهد القطب موجباً إذا كان الفلز صعب التأكسد مثل فلاتات النحاس والفضة والبلاطين والذهب .

لقد اتفق على تسمية القطب الذي تخرج منه الالكترونات وتتم عند سطحه أكسدة الأيونات السالبة بالمهبط (Cathode) ، بينما يسمى القطب الذي تدخل فيه الالكترونات بالمتصعد (Anode). وتتم عند سطحه عملية اختزال الأيونات الموجبة. لقياس فرق الجهد نصل خليتي نصف مع بعضها مع التأكد أن القطبين والمحلولين قد تم توصيلهما لبعضهما البعض بحيث نحصل على دائرة كاملة يمكن للشحنات أن تسري عبرها لنجـصل على تيار كهربائي مباشر .

يوصل القطبان بسلك من مادة جيدة التوصيل للكهرباء والمحلولين عبر غشاء نفاذ أو جسر من الملح عبارة عن محلول مركز لأحد الالكتروليتات القوية (محلول موصل للكهرباء) .

إن المنظومة المكونة من خلطي النصف الموصلتين بهذه الطريقة تسمى بالخلية الكهروكيميائية .



شكل (٥-٨) : الخلية الكهروكيميائية .

(٦-٣-٨) جهود الأقطاب القياسية للعناصر :

لكل عنصر جهد الخاص كما أوضحنا يميزه عن بقية العناصر . وفرق الجهد الذي ينشأ بين فلزين ناتج من اختلاف جهديهما .

إنَّ قياس جهد القطب عند درجة حرارة 25°C وعندما يكون تركيز محلوله واحد مول/ديسمٍ³ وضغط جوي يساوي ضغط جوي واحد للمواد الغازية وإذا كانت المواد صلبة ف تكون المادة في أكثر صورها ثباتاً . قياس جهد القطب عند هذه الظروف يسمى جهد القطب القياسي .

لقد اصطلح أن يكون جهد قطب غاز الهيدروجين تحت هذه الظروف أي جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفرأ ويستخدم في المقارنة كمرجع يقاس عليه جهود أقطاب العناصر الأخرى في هذه الظروف القياسية .

قطب الهيدروجين :

يتكون قطب الهيدروجين من قطعة من البلاتين مغمورة في محلول حمض (HCl) بدرجة تركيز مقدارها مول / ديسٍ³ محاطاً سطحها بغاز الهيدروجين تحت ضغط غاز يساوي واحد ضغط جوي . يتميز البلاتين بمقداره على امتراء غاز الهيدروجين على سطحه ليتم تأكسد الهيدروجين بموجب تفاعل النصف التالي :

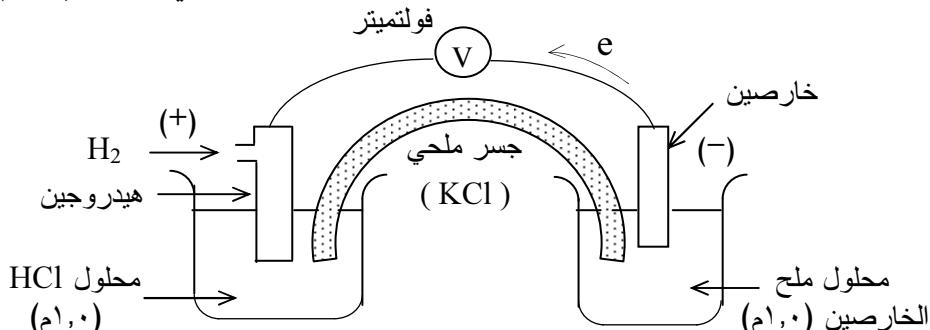


قياس جهد القطب القياسي للعناصر الأخرى :

بنفس الطريقة التي اتبناها بتوصيل نصفي الخلية تكون نصف الخلية عبارة عن قطب الهيدروجين كما أوضحنا سابقاً ، ونصف الخلية الآخر عبارة عن قطب العنصر المراد تعين جهده القياسي .

قياس الجهد القياسي للخارصين :

وصل نصف الخلية للخارصين بنصف الخلية للهيدروجين كما في الشكل (٦-٨) .



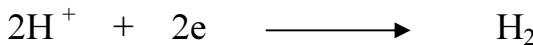
شكل (٦-٨) : قياس الجهد القياسي للخارصين .

تغلق الدائرة الكهربائية ونقرأ فرق الجهد بين القطبين بوساطة الفولتميتر ونجد ٠,٧٦ فولت .

تسري الإلكترونات من قطب الخارصين إلى قطب الهيدروجين نتيجة تأكسد الخارصين وفقاً للمعادلة :

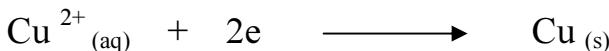


وهذا يعني كما أسلفنا أن قطب الخارصين أصبح سالباً ومحلوله موجباً نسبة لدخول أيونات الخارصين الموجبة (Zn^{2+}) إلى المحلول . عند قطب الهيدروجين تختزل أيونات الهيدروجين الموجبة إلى ذرات الهيدروجين ومن ثم جزيئات الهيدروجين .



حيث تلتقط أيونات الهيدروجين الإلكترونات الواردة إلى قطب الهيدروجين من قطب الخارصين . بما أن قطب الخارصين أكثر سالبية فإن جهد قطبه القياسي هو - ٠,٧٦ فولت .

إذا أبدلنا النحاس مكان الخارصين فإننا نجد أن الإلكترونات تسري في الاتجاه المعاكس أي من قطب الهيدروجين إلى قطب النحاس .



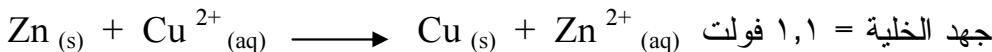
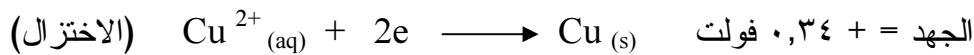
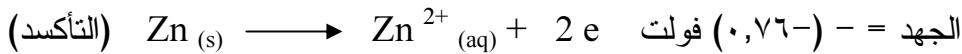
حيث تختزل أيونات النحاس في المحلول إلى ذرات النحاس وتترسب على قطب النحاس .

من قراءة الفولتميتر نجد أن فرق الجهد يساوي ٠,٣٤ فولت . وبما أن التيار يسري في الاتجاه المعاكس لذا فإن فرق الجهد يحمل علامة الموجب أي + ٠,٣٤ فولت . وهذا يعني أن أكسدة الهيدروجين أسهل من أكسدة النحاس . ونستنتج من المقارنة بين الخارصين والنحاس أن الخارصين يتآكسد بسهولة أكثر من النحاس .

وهذا يمكننا من الحصول على الجهد الأساسية للعناصر المختلفة ولقد الحقنا بعضها في القائمة الموضحة في الجدول (١) مرتبة فيها قيم الجهد الأساسية من الأصغر (أكثر سالبية) في أعلى القائمة إلى أكبرها (أكثرها موجبة) في أسفل القائمة .

ماذا يحدث لو وصلنا نصف الخلية للنحاس مع نصف الخلية للخارصين ؟
في أي اتجاه يسري التيار ؟ وما فرق الجهد لهذه الخلية الكهروكيميائية ؟

مما سبق يتضح أن الخارصين يتأكسد أسهل من النحاس وعليه يكون
نصفي التفاعل كما يلي :



للحصول على التفاعل الكلي نجمع المعادلتين ، وللحصول على فرق الجهد
نجمع فرقى الجهدتين مع ملاحظة وضع علامة سالب أمام الخارصين لأن (0,76-)
فولت هو جهد القطب في حالة الاختزال والوضع الآن وضع أكسدة ولذلك وجب
عكس علامة جهد القطب لأن جهد الخلية يحسب كالتالي :
جهد الخلية = جهد اختزال النحاس - جهد أكسدة الخارصين

وقد تمكن العلماء من حساب جهد القطب الأساسي لعدد من العناصر
ووُضعت في جدول سمي بالسلسلة الكهروكيميائية .

(٤-٣-٨) السلسلة الكهروكيميائية :

العنصر	جهد القطب الأساسي بالفولت
الليثيوم	٣,٠٥ -
البوتاسيوم	٢,٩٢ -
الباريوم	٢,٩ -
الكالسيوم	٢,٧٦ -
الصوديوم	٢,٧١ -
المغنيزيوم	٢,٣٨ -
الألومنيوم	١,٧٦ -
المنجنيز	١,٠٥ -
الخارصين	٠,٧٦ -
الكروم	٠,٥٦ -
الحديد	٠,٤٤ -

العنصر	جهد القطب الأساسي بالفولت
الكوبالت	- ٠,٢٨
النيكل	- ٠,٢٣
القصدير	- ٠,١٤
الرصاص	- ٠,١٢
الهيدروجين	صفر
البزموت	+ ٠,٢٢
النحاس	+ ٠,٣٤
الفضة	+ ٠,٧٩
الرئيق	+ ٠,٧٩
البلاديوم	+ ٠,٨٢
الذهب	+ ١,٤٢
اليود	+ ٠,٥٤
البروم	+ ١,٠٦
الكلور	+ ١,٣٦
الفلور	+ ٢,٨٥

(٣-٣-٨) بعض الحقائق عن السلسلة الكهروكيميائية :

نستطيع أن نستنتج كثيراً من خواص العناصر وتفاعلاتها من السلسلة الكهروكيميائية . كما أن الخواص الكيميائية للعناصر تتطابق إلى حد كبير مع ترتيبها في هذه السلسلة . كما يمكننا أن نستنتج بوضوح قابلية أي عنصرين للتفاعل بناء على وضعهما النسبي في السلسلة . عموماً يمكننا أن نورد الحقائق الآتية عن السلسلة الكهروكيميائية :

(١) العناصر التي في أول السلسلة عناصر مختلة قوية بينما العناصر التي في آخرها عناصر مؤكسدة قوية .

(٢) الفلزات التي في أعلى السلسلة تتصرف بشدة نشاطها الكيميائي بينما يتناقص هذا النشاط كلما اتجهنا أسفل السلسلة . فنجد عناصر الأقلاء ذات النشاط الكيميائي الفعال في أعلى السلسلة بينما نجد الفلزات التي توصف بالخمول مثل الذهب والفضة والنحاس في أسفل السلسلة .

(٣) كلما كان البعد بين أي عنصرين في الجدول كبيراً ازداد ثبات المركب الذي يتكون نتيجة تفاعلهما مع بعضهما .

- (٤) تزيح الفلزات التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة غاز الهيدروجين من الأحماض المحتوية عليه : $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$
- (٥) يمكن للفلزات التي تقع في أعلى الجدول أن تزيح الفلزات التي تليها في الترتيب من مركيباتها : $Zn + 2AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + 2Ag$
- (٦) يمكن تأليف خلايا كهربائية من كل عنصرين يكون فرق الجهد بينهما مناسباً وعندئذٍ يصبح العنصر ذو الجهد السالب قطباً سالباً والعنصر ذو الجهد الموجب قطباً موجباً للخلية .

(٤-٨) الخلايا الكهربائية :

لقد عرفنا من نقاشنا السابق أنه يمكننا الحصول على الطاقة الكهربائية نتيجة تفاعلات الأكسدة والاختزال . ونحصل على تيار كهربائي مباشر من الخلايا الكهروكيميائية التي تعرضنا لها حتى الآن .

تنقسم الخلايا الكهروكيميائية إلى قسمين :

- (أ) الخلايا الأولية .
- (ب) الخلايا الثانوية .

(أ) الخلايا الأولية :

في هذه الخلايا يتم إنتاج الطاقة الكهربائية مباشرة من التغيير الكيميائي ويجب استبدال المواد المكونة لها بعد استهلاك ما بها من الطاقة الكهربائية - أي لا يمكن شحنها مرة أخرى . وهذه مثل حجارة البطارية الجافة المستعملة في الحياة اليومية بكثرة .

(ب) الخلايا الثانوية :

هذه الخلايا تنتج الطاقة الكهربائية التي تم تخزينها سابقاً في شكل طاقة كيميائية نتيجة إحداث تفاعل كيميائي بين محتويات الخلية نتيجة إمداد تيار كهربائي .

يطلق على الخلايا الثانوية أحياناً اسم المدخرات أو البطاريات أو المراكم . إن الاختلاف الأساسي بين الخلايا الأولية والثانوية يمكن في أنه يمكن إعادة المواد الكيميائية في الخلية الثانوية بعد استهلاك طاقتها الكهربائية إلى حالتها الأولى وذلك بشحنها بالكهرباء التي تعمل على عكس تفاعل الأكسدة والاختزال في الخلية .

٥-٨) التحليل الكهربائي (Electrolysis) :

علمنا في ما سبق كيف نستطيع الحصول على الطاقة الكهربائية من التفاعلات الكيميائية . في الصفحات التالية سوف نعرف كيف تحدث التغيرات الكيميائية نتيجة إمداد التيار الكهربائي من خلال محليل أو مصهورات المواد المختلفة . وتعرف هذه العملية بعملية التحليل الكهربائي .

- (١-٥-٨) تصنيف السوائل من حيث مقدرتها على التوصيل الكهربائي :
- إذا اختبرت عدة سوائل نجد أنها تختلف اختلافاً كبيراً في توصيلها للكهرباء وعموماً يمكن أن نصنف السوائل في هذا الإطار على النحو الآتي :
١. سوائل توصل التيار الكهربائي جيداً دون أن يحدث فيها أي تغيير كيميائي مثل عنصر الزئبق .
 ٢. سوائل توصل التيار الكهربائي ويصبح ذلك تغيير كيميائي مثل محليل الأملاح والأحماض والقلويات ومصهوراتها . وتسمى هذه محليلات بالاكتروليتات (electrolytes) وهي الكتروليتات قوية .
 ٣. سوائل توصل التيار الكهربائي بقدر ضئيل ويكون مصحوباً بالتغيير الكيميائي مثل محليل حمض الخليك وحمض الكربونيك وهيدروكسيد الأمونيوم و محليل الأحماض العضوية والماء المقطر وهي توصف بأنها الكتروليتات ضعيفة .
 ٤. سوائل لا توصل التيار الكهربائي كالبنزين والكحول والكلوروفورم وتسمى بال محليلات غير الاكتروليتية أو (اللاكتروليتات) .

٦-٥-١) النظرية الأيونية :

- لماذا تحدث تغيرات كيميائية عند إمداد التيار الكهربائي عبر محليل الاكتروليتية في عملية التحليل الكهربائي ؟
- لإجابة عن هذا السؤال وضع العالم آرهينيوس (١٨٨٠م) نظرية عرفت بعد ذلك باسمه ونوجزها في النقاط الآتية :
- ١) تفكك محليل أو مصهورات المواد الاكتروليتية إلى أيونات موجبة وسلبية الشحنة . مثلاً : $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 - ٢) عدد الشحنات على الأيون تساوي تكافؤه مثلاً Na^+ أحادي التكافؤ بينما Ca^{2+} و SO_4^{2-} ثنائية التكافؤ .
 - ٣) المجموع الجبري للشحنات الموجبة والسلبية لجزئ المادة الاكتروليتية يساوي صفرأً مثل Cu^{2+} و SO_4^{2-} في CuSO_4 .
 - ٤) تعزي مقدرة محليل الاكتروليتية القوية لتوصيل الكهرباء لدرجة تأينها العالية في محليلها المائية . مثلاً كلوريد الصوديوم يتأين بالكامل في المحلول ولا نجد جزيئات NaCl حرة في هذه محليل .

٥) يعزي ضعف توصيل المواد الالكترولية الضعيفة للتيار الكهربائي لتأينها الجزيئي . أي معظم جزيئاتها لا يتفكك في المحلول مثلاً :



في كل ألف جزيء من حمض الخليك تتفكك ثلاثة فقط .

٦) جزيئات المواد غير الالكترولية لا تتأين أبداً ولذلك ليست لها المقدرة على توصيل التيار الكهربائي .

٧) عند إمرار التيار الكهربائي تتجه الأيونات الموجبة نحو المهبط والأيونات السالبة نحو المصعد .

٣-٥-٨) الأولوية في تفريغ الشحنات المشابهة :

في بعض عمليات التحليل الكهربائي نجد أكثر من نوع من الأيونات ذات الشحنة الواحدة في المحلول مثل (H^+) و (Na^+) و (OH^-) و (SO_4^{2-}) فـأـيـاـلـيـونـيـنـ يـتـمـكـنـ مـنـ تـفـرـيـغـ شـحـنـتـهـ قـبـلـ الآـخـرـ ؟ـ هـنـاكـ مـعيـارـانـ لـذـلـكـ :

- ١ـ الـوـضـعـ فـيـ السـلـسـلـةـ الـكـهـرـوـكـيـمـيـائـيـةـ .
- ٢ـ التـرـكـيزـ .

١) الوضع في السلسلة الكهروكيميائية :

١-١) : بالنسبة للأيونات الموجبة فإن أي أيون موجب لعنصر ما في السلسلة الكهروكيميائية يمكنه أن يفرغ شحنته عند المهبط قبل أيون العنصر الذي يسبقه .

تجه نحو المهبط ←	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr><td>K^+</td><td>OH^-</td></tr> <tr><td>Na^+</td><td>I^-</td></tr> <tr><td>Ca^{2+}</td><td>Br^-</td></tr> <tr><td>Mg^{2+}</td><td>Cl^-</td></tr> <tr><td>Zn^{2+}</td><td>NO_3^-</td></tr> <tr><td>Fe^{2+}</td><td>SO_4^{2-}</td></tr> <tr><td>Pb^{2+}</td><td></td></tr> <tr><td>H^+</td><td></td></tr> <tr><td>Cu^+</td><td></td></tr> <tr><td>Ag^+</td><td></td></tr> </tbody> </table>	K^+	OH^-	Na^+	I^-	Ca^{2+}	Br^-	Mg^{2+}	Cl^-	Zn^{2+}	NO_3^-	Fe^{2+}	SO_4^{2-}	Pb^{2+}		H^+		Cu^+		Ag^+		تجه نحو المصعد →
K^+	OH^-																					
Na^+	I^-																					
Ca^{2+}	Br^-																					
Mg^{2+}	Cl^-																					
Zn^{2+}	NO_3^-																					
Fe^{2+}	SO_4^{2-}																					
Pb^{2+}																						
H^+																						
Cu^+																						
Ag^+																						

فمثلاً يحتوي محلول الصودا الكاوية (NaOH) على أيوني (H^+) و (Na^+) ويتجه كلاهما نحو المهبط غير أن أيون (H^+) يتعادل قبل أيون (Na^+) مكوناً غاز الهيدروجين بينما يظل (Na^+) حراً في محلول .

(١- ب) : بالنسبة للأيونات السالبة فإن أي أيون سالب لعنصر ما في السلسلة الكهروكيميائية يمكنه أن يفرغ شحنته السالبة عند المصعد قبل أيون العنصر الذي يليه في الترتيب فمثلاً يحتوي محلول كبريتات النحاس في الماء على مجموعة (SO_4^{2-}) و (OH^-) من الماء ويتجه كلاهما نحو المصعد ، غير أن مجموعة الهيدروكسيل (OH^-) تفرغ شحنتها أولاً بينما تظل مجموعة الكبريتات حرة في محلول .

٢) التركيز :

كلما زاد تركيز أيون معين داخل محلول زاد احتمال تفريغه لشحنته قبل أيون آخر يشاركه نوع الشحنة وأقل منه تركيزاً وإن كان يسبقه الأخير في الترتيب في السلسلة الكهروكيميائية .

ففي مثال تحليل حمض الهيدروكلوريك المركز تكون غاز الكلور نتيجة لإفراج أيون الكلوريد (Cl^-) لشحنته قبل أيونات الهيدروكسيد (OH^-) الناتجة من تحلل الماء نسبة لقلة تركيز (OH^-) في محلول بالرغم من أن مجموعة الهيدروكسيد تسبق (Cl^-) في السلسلة الكهروكيميائية .

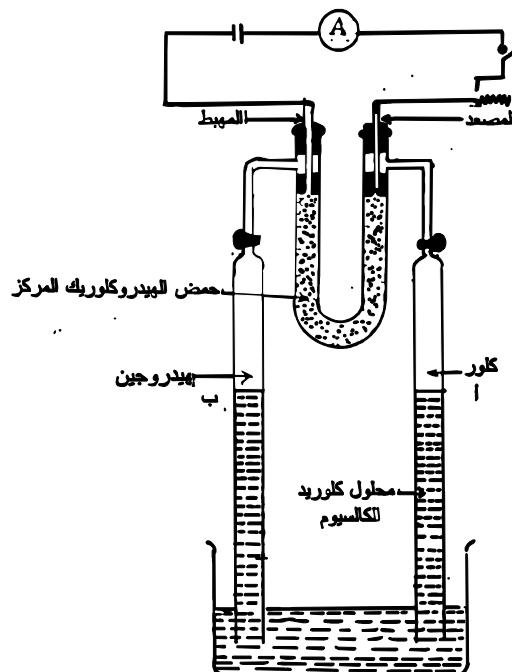
٤-٥-٨) أمثلة على التحليل الكهربائي وتفسيرها بالنظرية الأيونية :

تجربة رقم (١) : تحليل محلول حمض الهيدروكلوريك المركز :

استخدم الجهاز الموضح في الشكل (٧-٨) . صب في الجهاز حجماً مناسباً من حمض الهيدروكلوريك المركز في الأنبوة ذات الشعوبتين وأملأ الأنبوتين (أ) و(ب) بمحلول مركز من ملح كلوريد الكالسيوم إذ أن نواتج التحليل الكهربائي لحمض الهيدروكلوريك المركز لا تذوب فيه . عند إغلاق الدائرة الكهربائية يتضاعد غاز الكلور عند المصعد وغاز الهيدروجين عند المهبط حيث يدفعان بمحلول كلوريد الكالسيوم إلى أسفل .

تفسير المشاهدات على ضوء النظرية الأيونية :
حمض الهيدروكلوريك الكتروليت قوى لتأينه الكامل .





شكل (٧-٨) : جهاز تحليل محلول حمض الهيدروكلوريك المركز .

عند إمداد التيار الكهربائي تتجه أيونات الهيدروجين الموجبة نحو المهبط وتنتعادل مكونة الهيدروجين كما تتجه أيونات الكلور السالبة نحو المصعد لتتأكد مكونة غاز الكلور .

المصعد	المهبط
$\text{Cl}^- - e \rightarrow \text{Cl}$ أيون ذرة متعادلة	$\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$ أيون ذرة متعادلة
$\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ جزء كلور	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ جزء هيدروجين

النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من غاز الكلور عند المصعد .

تجربة رقم (٢) : تحليل محلول ملح الطعام (NaCl) باستعمال مصعد من الكربون ومهبط من الكربون أو البلاتين :

عند إمداد التيار الكهربائي تتجه أيونات الصوديوم من الملح والهيدروجين من الماء نحو المهبط وأيونات الكلوريد من الملح ومجموعة الهيدروكسيد من الماء نحو المصعد ونلخص هذه العمليات في الجدول التالي :

المصعد	المهبط
SO_4^{2-} , OH^- يتجهان إلى المصعد - يفرغ أيون الكلوريد شحنته لوحدة قبل مجموعة الهيدروكسيد لتركيزه الأعلى في المحلول. $\text{Cl}^- - \text{e} \longrightarrow \text{Cl}$ $\text{Cl} + \text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}_2$ النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الكلور .	Na^+ , H^+ يتجهان إلى المهبط - يختزل أيون الهيدروجين فقط حسب الوضع في السلسلة الكهروكيميائية . $\text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{H}$ $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الهيدروجين .

(٥-٥-٨) تحليل محلول حمض الكبريت المخفف (الماء المحمض)

باستخدام ساريتين من البلاتين :

في هذه التجربة تكون التفاعلات الكيميائية على النحو الآتي : حمض الكبريت (VI) يتآكل بالكامل :



ويتأكل الماء جزئياً



ونلخص ما يحدث بالخلية في الجدول الآتي :

المصعد	المهبط
SO_4^{2-} , OH^- تتآكلد مجموعة الهيدروكسيد نسبة لموضعها في السلسلة الكهروكيميائية : $\text{OH}^- - \text{e} \longrightarrow \text{OH}$ $\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ $\text{O} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2$ أي تفاعل مجموعات الهيدروكسيد لتكوين الماء وغاز الأوكسجين . النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الأوكسجين .	H^+ , H^+ تتجه أيونات نحو المهبط وتنتعادل : $\text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{H}$ $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ النتيجة : يتكون حجمان من غاز الهيدروجين عند المهبط .

٦-٨) الفوائد العملية للتحليل الكهربائي :

يستخدم التحليل الكهربائي كثيراً نذكر منها الآتي :

(١) تنقية الفلزات من الشوائب :

ينقى فلز النحاس مثلاً من الشوائب المختلطة به يجعل النحاس الخام مصدعاً ويعمل لوح من النحاس النقي مهبطاً ويكون الالكتروليت محلولاً لإحدى أملاح النحاس - كبريتات النحاس مثلاً.

عند إغلاق الدائرة الكهربائية تتجه أيونات النحاس الموجبة نحو المهبط، تكتسب الكترونات لمعادلة شحنتها الموجبة وتترسب في شكل نحاس نقي على قطب النحاس النقي .

(٢) الطلاء بالكهرباء :

تستخدم عملية الطلاء بالكهرباء لتعطية أسطح بعض الفلزات بطبقة رقيقة من فلز آخر له ميزات معينة مثل الذهب والبلاatin والفضة والنikel والكروم . ولعلك شاهدت كثيراً من ذلك مثل طلاء الساعات بالذهب أو المقاعد بالنikel وذلك لأن هذه الفلزات أقل تأثراً بالرطوبة من فلز الحديد الذي يصدأ (يتآكسد) بسهولة في الأجواء الرطبة كما تشاهد أيضاً أن الأواني المنزلية هي الأخرى يتم طلاؤها بأنواع مختلفة من الفلزات .

في عملية الطلاء بالكهرباء يجعل الفلز الذي يراد طلاؤه مهبطاً والفلز الذي يراد الطلاء به مصدعاً . ويكون محلول الالكتروليتي محلولاً لأحد أملاح الفلز الذي يراد الطلاء به .

٧-٨) الاعتبارات الكمية لعملية التحليل الكهربى :

(١-٧-٨) قانون فارادي للتحليل الكهربائي :

(١) علاقة كثافة المادة الناتجة من التحليل الكهربائي بكمية الكهرباء المستخدمة :
إذا وضعنا محلول كبريتات النحاس (II) ك محلول الكتروليتي في خلية التحليل الكهربائي وأمررنا تياراً كهربائياً معلوم الشدة لمدة زمنية معينة ، فإن النحاس سوف يتترسب عند المهبط .

لو ضاعفنا كمية الكهرباء نجد أن كمية النحاس المترسبة قد تضاعفت . نفس الشئ سوف يحدث لو استخدمنا محلول نترات النحاس ، كما سوف يحدث نفس الشئ عند حصولنا على غاز الهيدروجين من محلليل حامض الكبريت (VI) والصودا الكاوية - أي تضاعف كمية الهيدروجين المتضاعف إذا ضاعفنا كمية الكهرباء .

حساب كمية الكهرباء :

تحسب كمية الكهرباء بالكولوم (Coulomb). والكولوم هو كمية الكهرباء التي تمر خلال موصل عندما يمر تيار كهربائي شدته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة.

$$\begin{aligned} \text{كمية الكهرباء} &= \text{شدة التيار} \times \text{الزمن} \\ k &= t \times n \end{aligned}$$

حيث (ك) هي كمية الكهرباء بالكولوم ، (ت) هي شدة التيار بالأمبير ، و (ن) هي الزمن بالثانية .

حقيقة أن كتلة المادة الناتجة في التحليل الكهربائي تزيد كلما زادت كمية الكهرباء يعبر عنها قانون يسمى القانون الأول لفارادي ، وهو عالم عاش بين عامي ١٧٩١ م و ١٨٦٧ م . وينص هذا القانون على الآتي :

إنَّ كتلة المادة الناتجة أثناء التحليل الكهربائي يتناسب تناضباً طردياً مع كمية الكهرباء التي تمر في المحلول .

٢) علاقة كتلة المادة المتكونة بالكتلة المكافئة للمواد :

إذا جهزنا ثلاثة خلايا للتحليل الكهربائي ووضعنا فيها محليل لنترات الفضة وكبريتات النحاس (II) وحمض الكبريت (VI) المخفف وأمررنا في كل منها تياراً كهربائياً شدته واحدة لزمن موحد - أي أمررنا كمية كهرباء متساوية في كل هذه المحاليل نجد أن فلز الفضة وفلاز النحاس والهيروجين سوف تنتج عند المهابط لهذه الخلايا .

إذا واصنا التحليل الكهربائي حتى تكون جرام واحد من الهيدروجين ثم أوقفنا عملية التحليل الكهربائي في الخلايا الثلاثة ثم قمنا بوزن الفضة والنحاس المتكوئين ، نجد أن كتلة الفضة ١٠,٨ جرامات وكتلة النحاس ٣١,٨ جراماً .

$$\frac{\text{الكتلة المكافئة للعنصر}}{\text{كتلة المكافئة للعنصر}} = \frac{\text{كتلة المكافئة للعنصر}}{\text{كتلة المكافئة للعنصر}}$$

المكافيء الكهروكيميائي :

يعرف المكافيء الكهروكيميائي بأنه هو : " كتلة المادة التي تنتجها كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد " . ويختلف المكافيء الكهروكيميائي من عنصر لآخر . فمثلاً للفضة مقداره $112 \text{ جم} = 108 \text{ كولوم}$.

لكي نرسب الكتلة المكافئة للفضة نحتاج إلى كمية من الكهرباء تساوي $\frac{108}{112} = 96.57 \text{ كولوم}$.

تسمى كمية الكهرباء التي تنتج كتلة مكافئة واحدة من المادة بالفارادي وتقرب هذه الكمية إلى 96500 كولوم . أي :

$$\boxed{\text{واحد فارادي} = 96500 \text{ كولوم}}$$

القانون الثاني لفارادي :

يلخص القانون الثاني لفارادي العلاقة بين كمية الكهرباء والكتلة المكافئة للعناصر .

إن كتل المواد المختلفة الناتجة أثناء التحليل الكهربائي بنفس كمية الكهرباء تتناسب تتناسب طردياً مع كتلها المكافئة .

ويمكننا أن نعبر رياضياً عن هذا القانون كما يلي :

$$\frac{\text{كتلة العنصر (أ) الناتجة بكمية معينة من الكهرباء}}{\text{كتلة العنصر (ب) الناتجة بنفس كمية الكهرباء}} = \frac{\text{كتلة العنصر (أ) المكافئة للعنصر (أ)}}{\text{كتلة العنصر (ب) المكافئة للعنصر (ب)}}$$

ويتبين من هذه العلاقة أنه يمكننا إيجاد الكتل المكافئة لبعض العناصر .

(٤-٧-٨) تطبيقات على قانون فارادي :

إذا ترسب (و) جراماً من عنصر كتلته الذرية (ذ) وتكافؤه (ف) بكمية من الكهرباء مقدارها (ك) كولوم يمكننا أن نحسب المكافيء الكهروكيميائي لهذا العنصر كما يلي :

بما أن واحد فارادي ينتج واحد مكافيء جرامي للعنصر فإن :

$$(1) \quad \frac{1}{\text{كتلة العنصر الناتج بالجرامات (و)}} = \frac{\text{كمية الكهرباء (بالفارادي)}}{\text{المكافيء الجرامي للعنصر}} \times \text{المكافيء الجرامي للعنصر}$$

$$(2) \quad \frac{\text{كمية الكهرباء بالكولوم}}{٩٦٥٠٠} = \text{لكن كمية الكهرباء بالفارادي} =$$

$$\frac{\text{ك}}{٩٦٥٠٠} =$$

حيث ك كمية الكهرباء بالكولوم.

$$(3) \quad \text{المكافيء الجرامي للعنصر} = \frac{\text{الكتلة الذرية للعنصر}}{\text{تكافؤ العنصر}} = \frac{\text{ذ}}{\text{ف}}$$

إذا عوضنا المعادلين (٢) و (٣) في المعادلة (١) فإن :

$$(4) \quad \text{كتلة العنصر الناتج (و) بالجرامات} = \frac{\text{ذ}}{\text{ف}} \times \frac{\text{ك}}{٩٦٥٠٠}$$

وبما أن كمية الكهرباء هي بالكولوم = شدة التيار × الزمن

$$(5) \quad \text{أي ك} = \text{ت} \times \text{ن}$$

وقدمنا بتعويض المعادلة (٥) في المعادلة (٤) فنجد أن :

$$(6) \quad \text{كتلة العنصر الناتج (و) بالجرامات} = \frac{\text{ت} \times \text{ن} \times \text{ذ}}{٩٦٥٠٠}$$

$$\frac{\text{الكتلة المكافئة الجرامية}}{٩٦٥٠٠} = \text{بما أن المكافيء الكهروكيميائي (ه)}$$

$$(7) \quad \frac{\text{ذ}}{\text{ف} \times ٩٦٥٠٠} = \text{ه} \quad \therefore$$

وعليه نخلص إلى المعادلة الشاملة :

$$(8) \quad \boxed{\frac{\text{ت} \times \text{ذ}}{٩٦٥٠٠} = \text{و}}$$

$$(9) \quad \boxed{\text{و} = \text{ت} \times \text{ه}} \quad \text{أو}$$

حيث ترمز (ت) إلى شدة التيار بالأمبير ، (ن) إلى الزمن بالثانية ، (ذ) إلى الكتلة الذرية بالграмм ، (ف) إلى تكافؤ العنصر ، (ه) إلى المكافيء الكهروكيميائي ووحدته جم / كولوم .

مثال (٤-٨) :

إذا مر تيار شدته ٥ أمبير في محلول كبريتات النحاس (II) لمدة ٤٥ دقيقة وكان القطبان من النحاس ، أحسب كمية النحاس المترسبة على المهبط . (الكتلة الذرية للنحاس ٦٣) .

الحل :

نستخدم المعادلة :
كتلة النحاس المترسبة بالграмм (و) =

$$ت = ٥ \text{ أمبير} , ف = ٢ , ذ = ٦٣ , ن = ٤٥ \times ٢٧٠٠ = ٢٧٠٠ \text{ ثانية.}$$

$$\frac{٦٣ \times ٢٧٠٠ \times ٥}{٢ \times ٩٦٥٠٠} = و$$

$$= ٤,٤١ \text{ جم.}$$

مثال (٥-٨) :

كم يكون حجم الهيدروجين المنطلق الذي يمكن الحصول عليه في الظروف العادية عند إمرار تيار كهربائي شدته ٣ أمبير في محلول مخفف لحامض الهيدروكلوريك لمدة خمس دقائق .

الحل :

بما أن حجم الوزن الجزيئي الجرامي (مول واحد) من غاز الهيدروجين عند الظروف العادية ، أي عند م. ض. د. تساوي ٢٢,٤ ديس٣ فإن حجم واحد جرام منه يساوي $22,4 \div 2 = 11,2$ ديس٣ ، أي ١١٢٠٠ سم٣ .

أولاً : نحسب كمية الكهرباء بالفارادي:

$$\frac{٦٠ \times ٥ \times ٣}{٩٦٥٠٠} = ك$$

بما أن واحد فارادي يحرر المكافئ الجرامي للهيدروجين أي واحد جرام .

$$\text{إذن كتلة الهيدروجين المنطلق} = \frac{٦٠ \times ٥ \times ٣}{٩٦٥٠٠} \times ١ \text{ جم}$$

وعليه يكون حجم الهيدروجين المنطلق عند م. ض. د.

$$= \frac{11200 \times 1 \times 60 \times 5 \times 3}{96500} = ١٠٤,٥ \text{ سم}^٣$$

مثال (٦-٨) :

بإمداد تيار كهربائي مباشر في محلولي كبريتات النحاس ونترات الفضة في خليتين للتحليل الكهربائي موصلتين بالتالي ترسب عند مهبطيهما ١٢٨ جم من النحاس و ٤٣٥ جم من الفضة فما هي الكثافة المكافئة للفضة ؟ (الكثافة المكافئة للنحاس = ٣١,٨)

الحل :

استخدم العلاقة :

$$\frac{\text{كتلة الفضة المترسبة}}{\text{كتلة النحاس المترسبة}} = \frac{\text{الكتلة المكافئة للفضة}}{\text{الكتلة المكافئة للنحاس}}$$

$$\frac{\text{كتلة الفضة المترسبة} \times \text{الكتلة المكافئة للنحاس}}{\text{كتلة النحاس المترسبة}} = \frac{\text{الكتلة المكافئة للفضة}}{}$$

$$\frac{٣١,٨ \times ٤٣٥}{٠,١٢٨} =$$

$$١٠٨,٠٧ =$$

تمرين (٨-١)

١) ما القواعد المتفق عليها لتحديد عدد الأكسدة ؟

٢) ما عدد الأكسدة للذرات الموضحة أمام كل من الآتي :

(أ) MnO_4^- (ذرة المنجنيز) .

(ب) P_4 (ذرة الفوسفور) .

(ج) Al_2O_3 (ذرة الألمنيوم) .

(د) Na_2O_2 (ذرة الصوديوم) .

(هـ) Fe_3O_4 (ذرة الحديد) .

٣) كيف يتم الحصول على الطاقة الكهربائية من تفاعلات الأكسدة والاختزال ؟

ما جهد القطب القياسي للعنصر ؟ وكيف يقاس ؟

٤) تحدث عن الخلية البسيطة موضحا طريقة عملها ، وعيوبها ، وطرق التغلب عليها .

- (٥) - ما أساس اختلاف الخلايا الأولية عن الخلايا الثانوية ؟
 - صف كيف يتركب مرکم الرصاص .
 - تحدث عن :
 (أ) التفاعلات الكيميائية عند شحن المرکم .
 (ب) التفاعلات الكيميائية عند تفريغ المرکم .
- (٦) وضح بالمعادلات الكيميائية فقط التفاعلات التي تحدث في مرکم الرصاص خلال عملية الشحن والتفریغ .
- (٧) رتب العناصر : H ، Al ، Cu ، Li وفقاً لقابلية فقدان الالكترونات عندما يكون كل منها قطباً في خلية التحليل الكهربائي .
- (٨) علل ما يأتي :
 أ/ تتميز الالكترونيات القوية بتوصيلها الجيد للكهرباء بينما الالكترونيات الضعيفة رئيسة التوصيل .
 ب/ تحليل الماء المحمض كهربائياً يتربع عليه تصاعد غاز الأوكسجين عند المصعد بالرغم من أن تركيز أيونات الكبريتات أكبر من تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول .
 (٩) اذكر قانوني فارادي .
- (١٠) عرّف المكافئ الكهروكيميائي :
 أ/ فلز مكافئ الكهروكيميائي $124,000$ جم/كولوم ما وزنه الجزيئي .
 ب/ عند مرور تيار شدته $3,00$ أمبير لمدة ساعتين في محلول ملح فلز ثانوي التكافؤ ترسب $7128,0$ جم عند المبهط ما المكافئ الكهروكيميائي لهذا الفلز وما وزنه الذري ؟
- (١١) كم تكون كتلة الفضة المترسبة عند إمرار تيار كهربائي شدته $5,0$ أمبير لمدة 8 دقائق في محلول نترات الفضة .
- (١٢) خلية تحليل كهربائي بها محلول أحد أملاح فلز النحاس متصلبة بخلية تحليل كهربائي آخرى بها محلول أحد أملاح الفضة . عند إمرار كمية معينة من الكهرباء فيما ترسب $159,0$ جم من النحاس . مما كتلة الفضة المترسبة في هذه العملية علماً بأن الكتلة المكافئة للنحاس والفضة هو $31,8$ ، 108 على التوالي .

٩) الفصل التاسع

الكيمياء النووية

Nuclear Chemistry

(١-٩) مقدمة :

لقد مر عليك في دراستك السابقة أن المادة تتكون من وحدات متماثلة في الصغر تسمى الذرات ، وأن الذرة تتكون من وحدات أصغر هي الالكترونات والبروتونات والنيوترونات . كما عرفت أن الالكترونات السالبة تدور في الفراغ العريض المحيط بنواة الذرة والتي تمثل حيزاً ضيقاً في مركز الذرة يشتمل على البروتونات التي تحمل شحنات كهربائية موجبة والنيوترونات المتعادلة .

ولعلك تكون قد لاحظت أن دراستك السابقة في مجال الكيمياء لم تهتم كثيراً بالنواة ، بل كانت الإشارة دائماً للإلكترونات وانتقالها من ذرة إلى أخرى عند تكون الأيونات ، ومشاركة بين الذرات عند تكون المركبات التساهمية . وقد كان الحديث يأتي عن النواة فقط عند الإشارة لتأثير شحنة النواة على خواص الذرة مثل الكهروscopicية ، نصف القطر الذري ، طاقة التأين الخ . وربما يكون قد بدا لك أن نواة الذرة تكون دائماً بعيدة عن تأثيرات التفاعلات الكيميائية التي تتم عن طريق حركة الإلكترونات بالانتقال من ذرة إلى أخرى أو بالمشاركة بين ذرتين . إلا أن نواة الذرة يمكن أن يطرأ عليها تغيير . ودراسة ما يحدث من تغيرات في نواة الذرة هو ما يهتم به ذلك الفرع من علم الكيمياء المعروف بالكيمياء النووية .

(٢-٩) الإشعاع :

في عام ١٨٩٥م اكتشف رونتجن (Rontgen) أن تصادم أشعة المهبط في أنبوب التفريغ بقطعة من مادة يعطي أشعة تسمى بأشعة إكس (X - Ray) أو الأشعة السينية ، وهي نوع من الإشعاعات الكهرومغناطيسية مشابهة للموجات الضوئية أو موجات الراديو .

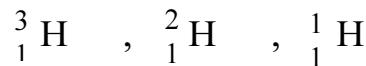
بعد حوالي أقل من عام من اكتشاف الأشعة السينية لاحظ العالم الفيزيائي الفرنسي هنري بيكريل (H. Becquerel) خروج إشعاعات قوية لا تراها العين المجردة من أحد خامات اليورانيوم . وقد كان لبيكريل الفضل في استخدام مصطلح النشاط الإشعاعي للإشارة لأنبعاث الأشعة من مواد معينة .

توالت بعد ذلك الاكتشافات حول النشاط الإشعاعي وتم التعرف على ثلاثة أنواع من الإشعاعات ، تتبع جميعها من نوى الذرات عند حدوث تغيير في

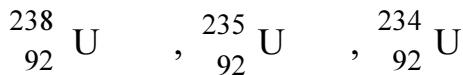
تركيبها . سميت هذه الإشعاعات بأشعة ألفا " α " وبيتا " β " وغاما " γ " وهي الحروف الثلاثة الأولى للأبجدية اليونانية .

لقد اتضح لك في دراستك لتركيب الذرة أنها تتكون من نواة تتراكز فيها معظم كثافة الذرة وتحمل شحنة موجبة ، وتحيط بالنواة الكترونات في حالة حركة مستمرة وشحنتها سالبة ، وأن عدد الإلكترونات في الذرة المتعادلة يساوي عدد الشحنات الموجبة في النواة . وتعرف الدوائر النووية الموجبة بالبروتونات ويسمى عددها العدد الذري للعنصر ، وهو الذي يميز العناصر بعضها عن بعض . كما تحتوي النواة على دقائق نووية أخرى متعادلة الشحنة تدعى النيوترونات .

تدعى مكونات النواة (البروتونات والنيوترونات) النويات (Nucleons) ، مفردها نوية ، فالبروتون نوية ، والنيوترون نوية . ويدعى مجموع النويات الموجودة في النواة الواحدة عدد الكثافة (mass number) ، وتخالف ذرات العنصر الواحد عن بعضها بأعداد كتلتها ، وتدعى نوى العنصر الواحد التي تختلف في أعداد كتلتها نويات العنصر ، وأن كل نويدة (nuclide) من نويات العنصر الواحد تعتبر نظيراً لنويات العنصر الأخرى ، ويدعى مجموعها نظائر العنصر . ويتم التمييز بين نظائر العنصر الواحد بكتابة عدد الكثافة للنظير أعلى يسار رمز العنصر . فمثلاً للهيدروجين في الطبيعة ثلاثة نظائر ، أعداد كتلتها ١ ، ٢ ، ٣ وتنكتب على النحو الآتي :



أما عنصر اليورانيوم فله في الطبيعة ثلاثة نظائر وتنكتب على النحو الآتي :



ويمكن تعرّف التركيب النووي للنويات من المعلومات العددية الواردة مع رمز العنصر على النحو الآتي :

$$\text{عدد الكثافة (A)} = \text{عدد النويات} = \text{عدد البروتونات} + \text{عدد النيوترونات}$$

$$\text{العدد الذري (Z)} = \text{عدد البروتونات}$$

$$\text{عدد النيوترونات} = \text{عدد الكثافة} - \text{العدد الذري} = Z - A$$

بتطبيق هذه العلاقة على نويدات الهيدروجين :

$$\text{ناظير الهيدروجين (١) : } \begin{matrix} 1 \\ 1 \\ \text{عدد الكتلة} = 1 \end{matrix}$$

$$\text{العدد الذري} = \text{عدد البروتونات} = 1$$

$$\text{عدد النيوترونات} = \text{صفر}$$

$$\text{ناظير الهيدروجين (٢) : } \begin{matrix} 2 \\ 1 \\ \text{عدد الكتلة} = 2 \end{matrix}$$

$$\text{العدد الذري} = \text{عدد البروتونات} = 1$$

$$\text{عدد النيوترونات} = 1$$

$$\text{ناظير الهيدروجين (٣) : } \begin{matrix} 3 \\ 1 \\ \text{عدد الكتلة} = 3 \end{matrix}$$

$$\text{العدد الذري} = \text{عدد البروتونات} = 1$$

$$\text{عدد النيوترونات} = 2$$

هل يمكنك تطبيق هذه العلاقة على نويدات اليورانيوم ؟

(٣-٩) طاقة الترابط النووي :

في عام ١٩٣٠م اكتشف العلماء حقيقة هامة عن كتل الذرات وهي أن هذه الكتل تكون دائمًا أقل من مجموع كتل الجسيمات المشاركة في تكوين الذرة من الكترونات ونوبيات وذلك لمختلف الذرات . ويمكننا توضيح ذلك عند مقارنة كتلة ناظير الهيليوم (٤) He^4 ، بعد معرفتها بواسطة جهاز مطياف الكتلة المستخدم لمعرفة كتل الذرات ، بمجموع كتل الجسيمات المكونة لذرة هذا الناظير وهي :

$$2 \text{ الكترون} + 2 \text{ بروتون} + 2 \text{ نيوترون} .$$

$$\text{كتلة ٢ الكترون} = 2 \times 2 = 0,000549 \text{ وحدة كتلة ذرية .}$$

$$\text{كتلة ٢ بروتون} = 2 \times 2 = 1,007286 \text{ وحدة كتلة ذرية .}$$

$$\text{كتلة ٢ نيوترون} = 2 \times 2 = 1,008665 \text{ وحدة كتلة ذرية .}$$

$$\text{مجموع كتل الجسيمات المكونة للناظير} = 4,033000 \text{ وحدة كتلة ذرية}$$

ولحساب النقص في الكتلة يحسب الفرق بين مجموع كتل الجسيمات المكونة للناظير وبين كتلة الذرة التي تم تعبيئها بواسطة جهاز مطياف الكتلة . وبذلك يبلغ النقص في حالة ناظير الهيليوم He^4 :

$$4,003300 - 4,002603 = 4,000697 \text{ وحدة كتلة ذرية .}$$

وهذا النقص يعني أن الكتلة الحقيقة لذرة الهيليوم نقل عن مجموع كتل الجسيمات المكونة لهذه الذرة بقدر 6.97×10^{-3} وحدة كتلة ذرية .

السؤال المثير هو أين يذهب هذا النقص في كتلة الذرة ؟

من المبادئ المألوفة أن كتلة المادة هي مقاييس لكمية المادة في جسم ما ، كما أن المادة لا تخلق من العدم ضمن قدرة الإنسان أو تحول إلى عدم . ولقد ظلت هذه المبادئ مقبولة لفترة طويلة إلا أنها بدأت تهتز مع اكتشاف الطاقة النووية .

في عام ١٩٠٥م نادى العالم البرت اينشتاين (Albert Einstein) بنظرية النسبية والتي قال فيها أن كتلة الجسم ليس بالضرورة أن تظل ثابتة . ويقول في هذه النظرية ، أن لكل جسيم متحرك كتلتين يجب التمييز بينهما ؛ كتلة الجسيم في حالة السكون ، وكتلة الجسيم النسبية والتي تمثل كتلة الجسيم في حالة السكون مضافاً إليها كتلة أخرى لطاقة الحركة (أو أي نوع آخر من الطاقة) يملكتها الجسم . ولقد وصف اينشتاين قانون مكافئ الكتلة والطاقة بأن كتلة الجسم يمكن أن تحول إلى طاقة بالعلاقة الآتية :

$$\text{الطاقة} = \text{الكتلة} \times \text{مربع سرعة الضوء}$$

$$E = m c^2$$

حيث تمثل E الطاقة (بوحدات الجول) ، m الكتلة (بوحدات الكيلوجرام) ، c سرعة الضوء (بوحدات المتر/ثانية) .

إن المضمنون الرئيس لهذه العلاقة هو أن الكتلة يمكن اعتبارها إحدى صور الطاقة . ويمكن أن نتصور أن النقصان في كتلة الذرة الناتج من تجميع النويات مع بعضها يساوي الطاقة التي تربط النويات مع بعضها داخل النواة . وتسمى هذه الطاقة بطاقة الترابط النووي وهي الطاقة المسؤولة عن ترابط نويات النظير مع بعضها داخل حيز النواة للمول الواحد .

وبمقارنة حسابية بسيطة يتضح أن طاقة الترابط النووي أقوى بحوالي مليون مرة من طاقة الرابطة الكيميائية بين الذرات في الجزيء .

تقود هذه المقارنة البسيطة إلى الإقرار بأن القوة التي تربط مكونات النواة (النويات) بعضها هي من نوع مختلف تماماً عن قوى التجاذب الكهرومغناطيسي المألوفة ، حيث أن قوى الترابط النووي من نوع القوى شديدة التأثير . وتكون هذه القوى على أشدتها عندما تكون النويات على مسافة قريبة من بعضها .

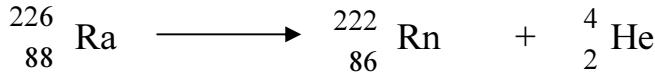
إن الحديث عن قوى الترابط النووي لا يعني أن قوى التناfar الكهروستاتيكي لا أثر لها داخل النواة . فقد ثبت أن قوى الترابط بين نيوترونين أكبر منه بين بروتونين ، ويعزى ذلك إلى التناfar الكهروستاتيكي بين البروتونين موجبي الشحنة.

(٤-٩) طبيعة النشاط الإشعاعي :

لقد لوحظ أن النشاط الإشعاعي للمواد يختلف عن النشاط الكيميائي (التفاعل الكيميائي) العادي ، فالنشاط الإشعاعي مثلاً لا يتأثر بالتغيير في درجات الحرارة كما يحدث في حالة التفاعلات الكيميائية التي يزيد معدلها بصورة كبيرة مع الارتفاع في درجات الحرارة حتى مدى معين .

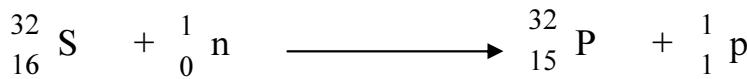
لقد أوضح الرواد الأوائل من درسوا النشاط الإشعاعي فكرة أن النشاط الإشعاعي للمواد يحدث نتيجة للتحلل التلقائي للنوى الذرية غير المستقرة . وفي الواقع فإن كل نوى الذرات الأقل من البزموت ، أي تلك المحتوية على أكثر من ٨٣ بروتوناً ، نوى غير مستقرة . ينبعث من مثل هذه النوى نشاط إشعاعي يؤدي إلى تحللها . فمثلاً نواة ذرة البولونيوم (Po) تحتوي على ٨٤ بروتوناً ، وتحتوي نواة ذرة الراديوم (Ra) على ٨٨ بروتوناً ، أما نواة ذرة اليورانيوم فتحتوي على ٩٢ بروتوناً ، وهي جميعها عناصر تميز بنشاط إشعاعي . فإذا أخذنا مثلاً محدداً ، فإن النشاط الإشعاعي للراديوم سببه انبعاث أشعة ألفا (والتي ثبت أنها تتكون من جسيمات عبارة عن نواة ذرة الهيليوم ^{2+}He) من نواة ذرة الراديوم . يحمل جسيم ألفا معه من نواة الراديوم بروتونين (ونيوترونين) . مغادرة هذا العدد من بروتونات ونيوترونات نواة ذرة الراديوم $(2 + 2)$ يترك نواة تحتوي على ٨٦ بروتوناً ، وهذا هو عدد البروتونات الموجودة في نواة ذرة الغاز النبيل الرادون . يكون هذا التغير في محتوى نواة الراديوم مصحوباً بانبعاث قدر هائل من الطاقة (حوالي 4×10^4 كيلوجول / مول من الراديوم) .

يمكن التعبير عن هذا النشاط بمعادلة شبيهة بمعادلات النشاط الكيميائي المألوفة لدينا :



يجب أن تتواءز مثل هذه المعادلات بما يجعل الأعداد الذرية وأعداد الكتلة على الجانبين متساوية . ففي المعادلة أعلاه عدد الكتلة ٢٢٦ على الجانب الأيسر من المعادلة يساوي $(222 + 4)$ على الجانب الأيمن منها ، والعدد الذري ٨٨ على الجانب الأيسر يساوي $(2 + 86)$ على الجانب الأيمن منها .

تعبر المعادلة التالية ، وبطريقة مماثلة لما ورد في المثال السابق ، عن ان ذرة الكبريت يمكن أن تتقبل نيوتروناً في نواتها ثم ينبعث منها بروتون فتتتج ذرة فوسفور :



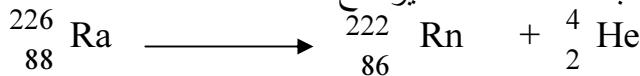
حيث يرمز الحرف (n) إلى النيوترون والحرف (p) إلى البروتون . ولكل من النيوترون والبروتون كتلة تساوي الواحد تقريباً (على مقياس الكربون - ١٢) . يلاحظ أن النيوترون لا يحمل شحنة لذا فإن العدد الذري له يساوي صفرأ ؛ أما البروتون فله شحنة موجبة واحدة ، لذا فإن العدد الذري له يساوي واحداً . على ذلك تلاحظ أن الرمزين كتبوا هكذا في المعادلة :



٥-٩) النتائج المترتبة على النشاط الإشعاعي :

لقد وجد أن هناك نوعين مهمين للنشاط الإشعاعي :
أ) انبعاث أشعة ألفا :

في هذه الحالة ينبعث من نواة الذرة جسيم ألفا ، وهو نواة ذرة الهيليوم المحتوية على بروتونين ونيوترونين (${}^{2+}_{\text{He}}$) . بهذه الطريقة تفقد النواة أربع وحدات من مكوناتها . البروتونان المفقودان يجعلان العدد الذري يقل بمقدار وحدتين ، كما يقل العدد الكتلي للذرة بمقدار أربع وحدات . وتحل نواة ذرة الراديوم إشعاعياً بانبعاث أشعة ألفا . يوضح ذلك :

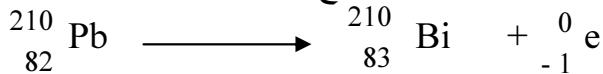


(جسيم ألفا)

ب) انبعاث أشعة بيتا :

يكون هذا النشاط الإشعاعي مكافئاً لتحول نيوترون في نواة الذرة إلى الكترون وبروتون ، فيبقى البروتون في النواة ويبيعث الالكترون على هيئة أشعة تسمى أشعة بيتا . من المعروف أن الالكترون جسيم خفيف للغاية ، وبالتالي فإن فقده من الذرة لا يؤثر بصورة ملحوظة على العدد الكتلي للذرة ، كما أن الاحتفاظ بالبروتون الناتج في النواة يزيد العدد الذري للذرة بمقدار وحدة واحدة . سيكون الناتج إذن من هذا التحول هو ذرة لها نفس العدد الكتلي للذرة الأصلية ، ولها عدد ذري يزيد بمقدار وحدة واحدة عن العدد الذري للذرة الأصلية .

كمثال لذلك نأخذ النظير المشع للرصاص Pb^{210}_{82} الذي يتحلل إشعاعياً بانبعاث أشعة بيتا متحولًا إلى ذرة بزموت كما توضح ذلك المعادلة الآتية :



بالنظر إلى العدد الذري ، يمكن اعتبار جسيم بيتا (الكترون) يحمل شحنة سالبة تعد هكذا (-) ، كما يعتبر البروتون الذي شحنته موجبة ويعد في حساب العدد الذري (+) .

يستمر هذا النوع من التغير في مكونات نواة النظير غير المستقر إلى أن يتم الوصول إلى نواة مستقرة . مما يؤدي إلى ظهور ما يعرف بسلسل التحلل الإشعاعي .

(٦-٩) سلسل التحلل الإشعاعي :

عندما تتحلل نويدة النظير غير المستقر إشعاعياً تتحول إلى نويدة جديدة ، وإذا كانت النويدة الناتجة غير مستقرة فإنها تتحلل أيضاً وتستمر العملية حتى تصل المجموعة إلى نهايتها عندما تتكون نويدة مستقرة . تعرف هذه المجموعة التي تتكون نتيجة للنشاط الإشعاعي بالترتيب الذي يؤدي في النهاية إلى تكوين النويدة المستقرة بسلسلة التحلل الإشعاعي .

وتوجد عدة سلاسل طبيعية للتخلل الإشعاعي ، ونشير هنا إلى ثلاثة سلاسل متميزة :

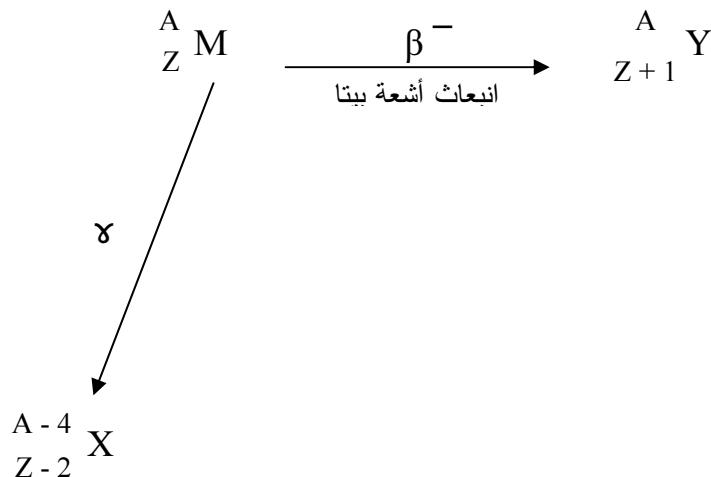
(أ) سلسلة اليورانيوم - راديوم، وهي السلسلة التي تبدأ باليورانيوم U^{238}_{92} وتنتهي بالرصاص Pb^{206}_{82} مروراً بالراديوم Ra^{226}_{88} .

(ب) سلسلة الثوريوم ، وتبدأ هذه السلسلة بالثوريوم Th^{232}_{90} وتنتهي بالرصاص Pb^{208}_{82} .

(ج) سلسلة اليورانيوم - اكتينيوم ، وتبدأ باليورانيوم U^{235}_{92} وتنتهي بالرصاص Pb^{207}_{89} مروراً بالاكتينيوم Ac^{227}_{82} .

يتضح من هذه السلاسل أن النوبيات التي تتحلل إشعاعياً تحدث لها إزاحة (تغيير) في الأعداد الذرية وأعداد الكتلية . فكل انبعاث لجسم الفا يؤدي إلى نقصان عدد الكتلة بمقدار أربع وحدات ، وإلى نقصان العدد الذري بمقدار وحدتين . أما انبعاث أشعة بيتا فلا يؤدي إلى تغيير في عدد الكتلة ولكن يزيد العدد الذري بمقدار

وحدة واحدة . يعبر عن هذا التغير في كل من العدد الذري وعدد الكتلة المصاحب للتحلل الإشعاعي بقانون الإزاحة الذي يمثله المخطط التالي :



يتضح من هذا المخطط أنه عند تحلل نويدة بأي من الطرقتين المذكورتين فإن ذلك يؤدي إلى تغييرات ، إما في العدد الذري أو في كل من العدد الذري وعدد الكتلة . وهذه التغييرات تنظمها القاعدتان التاليتان :

(أ) عند انبعاث أشعة بيتا من النواة فإن العدد الذري للنويدة الناتجة يكون أكبر

بمقدار وحدة واحدة ($Z + 1$) من العدد الذري للنويدة الأصلية (Z) ،

بينما يبقى عدد الكتلة (A) ثابتاً دون تغيير ، أي انبعاث أشعة بيتا يزيح النويدة إلى يمين الجدول الدوري بموقع واحد .

(ب) عند انبعاث أشعة ألفا فإن العدد الذري للنويدة الناتجة يكون أصغر بمقدار

وحتى من العدد الذري للنويدة الأصلية ، كما ينقص عدد الكتلة بمقدار

أربع وحدات عن عدد الكتلة للنويدة الأصلية ، أي أن انبعاث أشعة ألفا

يزير النويدة بمقدار موقعين نحو اليسار في الجدول الدوري .

لماذا لا يؤدي النقصان في عدد الكتلة إلى تغيير الموضع في الجدول الدوري ؟

٧-٩) معدل التحلل الإشعاعي :

إن عملية التحلل الإشعاعي الطبيعي للنواة من الصفات الخاصة بتلك النواة ، فهي وبالتالي لا تتأثر بالعوامل الخارجية كالحرارة أو الضغط أو الحالة الكيميائية التي تكون عليها الذرة . وقد وجد أن الحسابات المتعلقة بمعدل التحلل الإشعاعي معقدة بعض الشئ ، إلا أنه من الثابت الآن أن معدل التحلل الإشعاعي

لأي نواة (وبالتالي درجة استقرارها إشعاعياً) يمكن قياسه بما يسمى عمر النصف (Half life) ، وهو الزمن اللازم لتحل نصف العدد الأصلي للنوى . وتعتبر أعمار النصف من الثوابت الفيزيائية المميزة للنوبيات . ويعين عمر النصف للنظير بعدد الجسيمات المنبعثة من عينة من العنصر لها كتلة معينة . ومن تعين عمر النصف يمكن الاستدلال على نوع النظير ، ويمكن كذلك حساب سرعة تحله . وتنقاوت أعمار النصف للنظائر تفاوتاً كبيراً بين الطول والقصر ، فمنها ما هو طويلاً جداً يصل إلى آلاف الملايين من السنوات ، ومنها ما هو قصير جداً يصل إلى أجزاء من الثانية بحيث يمكن القول أن النظير المشع يكاد أن يتلاشى حال تكونه . فنظير الرادون Rn^{219} ²¹⁹ يبعث بنصف عدد جسيمات ألفا المتاحة من كتلة معينة في ٤ ثوان ، أي أن عينة من نظير الرادون هذا تزن ٠،٠٠٨ جرام يتبقى منها ٠،٠٠٤ جرام بعد ٤ ثوان فقط لأن نصفها قد تحول إلى نظير البولونيوم Po^{215} :

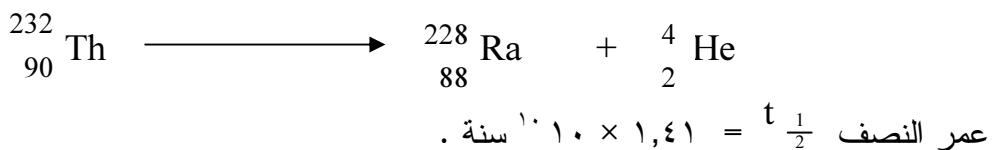
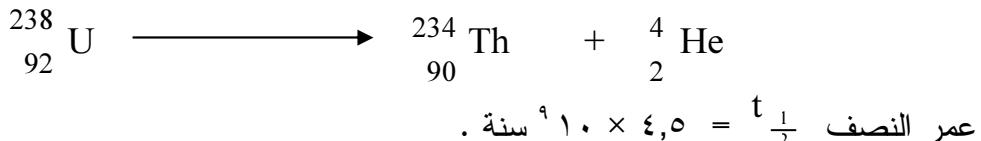


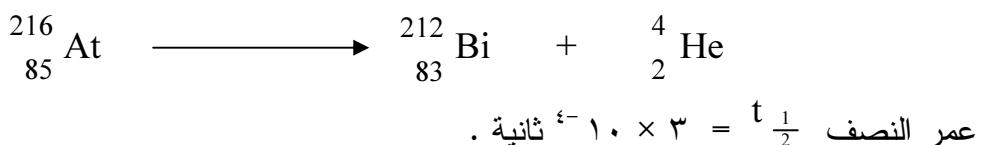
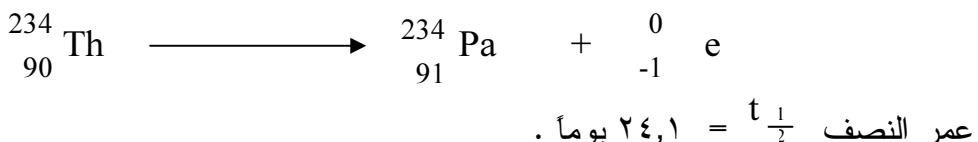
ملحوظة : يرمز لعمر النصف عادة بالرمز $t_{\frac{1}{2}}$

فبعد مرور ٨،٠٠ ثانية يتبقى فقط ٢،٠٠ جرام من الرادون ، لأنه في هذه الحالة يكون قد انقضى عمره نصف ، وبعد مرور ١٢ ثانية يتبقى ٠،٠٠١ جرام من المادة المشعة .

ومن الواضح أنه وبعد مرور كل فترة عمر نصف يكون نصف الكمية الموجودة من المادة المتحللة قد تحول فعلاً إلى النظير الناتج .

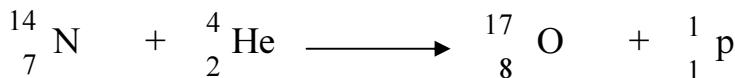
تبين الأمثلة التالية أعمار النصف لبعض النظائر :



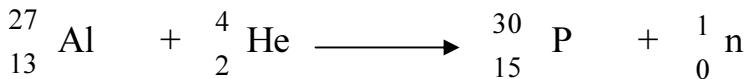


(٨-٩) التحولات النووية الاصطناعية :

لقد اتضح لك في الفقرات السابقة من هذه الوحدة أن النشاط الإشعاعي يحول العنصر المشع إلى عنصر آخر . ولقد كانت التحولات (التحولات) النووية التي شوهدت في بداية تعرف النشاط الإشعاعي تحدث تلقائياً وبالتالي يصعب التحكم فيها . إلا أن جهود العلماء اتجهت نحو إحداث تحولات نووية صناعياً . وقد كان أول نجاح في هذا المجال ما قام به رزرفورد عام ١٩١٩م حينما نجح في تحويل النتروجين إلى أوكسجين . حيث تم تعريض النتروجين إلى أشعة ألفا المندفعة بسرعة عالية حيث تلتقط نواة ذرة النتروجين أحد جسيمات ألفا وتطلق بروتوناً ليكون الناتج نظير الأوكسجين O^{17} :



وهنالك العديد من أمثلة التحولات النووية الاصطناعية منها على سبيل المثال : تفاعل الألومنيوم مع جسيمات ألفا لينتج نظير الفوسفور P^{30} ونيوتوناً :



في أغلب الأحوال يكون الناتج من مثل هذه التفاعلات ضئيلاً نسبة لندرة التصادم الذي يمكن أن يحدث بين جسيمات ألفا ونواة الذرة المتفاعلة وذلك لضآلته حجم نواة الذرة عند مقارنتها بحجم الذرة نفسها ، ولكي يحدث جسيم ألفا هذا النوع من التفاعلات يجب أن يصطدم مباشرة بنواة الذرة . ومن الواضح أن معظم جسيمات ألفا تخترق الذرات دون أن تحدث أثراً في نواتها .

٩-٩) الطاقة النووية (Nuclear energy) :

لقد سبقت الإشارة في فقرات سابقة من هذه الوحدة أن النشاط الإشعاعي يكون مصحوباً بانبعاث قدر هائل من الطاقة الحرارية ، فعند انبعاث أشعة ألفا من مول واحد من نظير الراديوم Ra^{226} تبعت طاقة حرارية مقدارها 4×10^8 كيلوجول.

إذا أمكن وضع ترتيبات لضبط هذا النشاط الإشعاعي والتحكم في الطاقة المنبعثة في أثناءه فإنه يمكن الحصول على مصدر مهم جداً للطاقة التي يمكن استغلالها بواسطة الإنسان ، وهذا الشكل من أشكال الطاقة هو ما يعرف الآن بالطاقة النووية والتي أصبحت تمثل مصدراً مهماً للحصول على الطاقة لاستخدامات المختلفة خاصة الحصول على الطاقة الكهربائية في عدد من دول العالم .

إلا أنه من المؤسف أن استخدامات الطاقة النووية في بداياتها استخدمت استخداماً مدمرةً في نهايات الحرب العالمية الثانية (١٩٣٩-١٩٤٥) بإلقاء قنبلتين ذريتين على جزيرتي هيروشيما ونجازاكي اليابانيتين وللتين أدتا لدمار شامل ما زالت آثاره باقية .

اعتمدت فكرة القنبلة الذرية على ما توصل إليه أحد العلماء الألمان عام ١٩٣٩م من أن نواة نظير اليورانيوم U^{235}_{92} يمكنها أن تمتض نيوتروناً ثم ت分成 تلك النواة إلى جزأين متساويين تقريباً . عُرف هذا التحول بالانشطار النووي . يكون مجموع كتل نواتج هذا الانشطار أقل من كتلة المادة الأولية التي حدث لها الانشطار . وقد تحول هذا الفرق في الكتلة إلى طاقة منبعثة ، ويمكن تعين هذه الطاقة المنبعثة عن طريق معادلة اينشتاين التي سبقت الإشارة إليها والتي تعبر عن العلاقة بين الكتلة والطاقة باعتبار أن الكتلة يمكن أن تتحول إلى شكل من أشكال الطاقة :

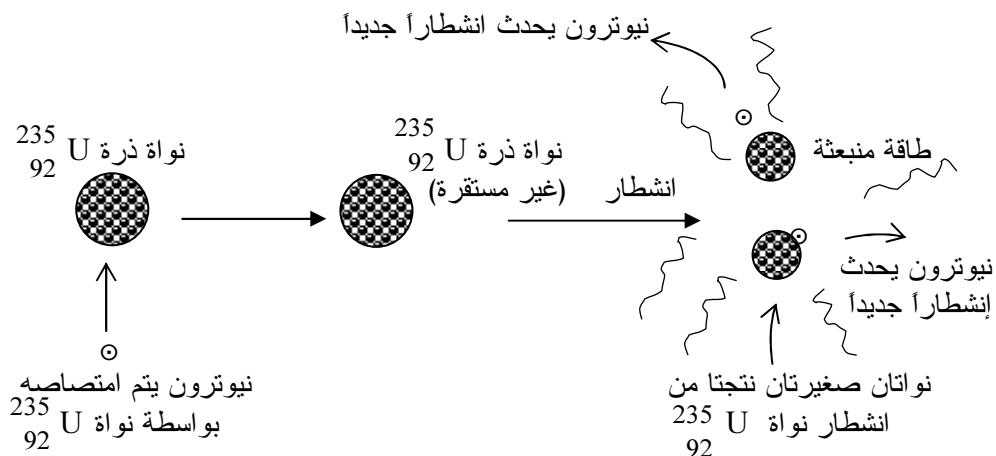
$$E = mc^2$$

وبما أن c (سرعة الضوء = 3×10^8 متر/ثانية) مقدار كبير جداً خاصه عندما يتم تربيعيه ، فإن تحول قدر ضئيل من الكتلة إلى طاقة يؤدي إلى انبعاث قدر هائل جداً من الطاقة .

يمكن إحداث الانشطار النووي عبر تفاعل سلسلي في ظروف ملائمة (الشكل رقم ١-٨) ، والسبب في ذلك هو أنه بينما يحدث انشطار النواة نتيجة لامتصاصها نيوتروناً ، فإن عملية الانشطار نفسها تنتج نيوترونات ، وهذه

النيوترونات الناتجة تقوم بدورها عند امتصاصها بواسطة نوى ذرات جديدة بانشطارات جديدة ، وهكذا تتوالى عمليات الانشطار في شكل تفاعل متسلسل .

الشكل (٢-٨) يوضح التفاعل المتسلسل في الانشطار النووي



تحدث الطاقة المنبعثة من الانشطارات النووية المتتالية انفجارات هائلة ، مع ارتفاع هائل في درجات الحرارة تصل إلى عدة ملايين من الدرجات المئوية مباشرة عقب حدوث الانفجار . لذا فإن مثل هذه الانفجارات تحدث تدميراً هائلاً وتقضى على الأخضر واليابس وتوثر كذلك تأثيرات خطيرة ومدمرة على التركيب الوراثية للكائنات الحية وذلك من أثر الإشعاع الذري المنبعث عند حدوث هذه الانفجارات . وتقدر قوة الانفجار الناتجة من الانشطار النووي بالميقا طن (Megaton) . ويمثل الميقا طن كمية الطاقة المنطلقة من إنفجار مليون طن من مادة (TNT) (ثلاثي نيتروتولوين) . ويؤدي انشطار ٥٠ كيلوجرام فقط من 235 U إلى اطلاق هذه الكمية الهائلة من الطاقة .

(١٠-٩) المفاعلات النووية :

تمكن التحكم في انشطار اليورانيوم 235 U و 233 Po والبلوتونيوم 239 حيث يحدث التفاعل المتسلسل ، وفي نفس الوقت يمكن تفادي آثاره المدمرة . فعند توافر الظروف المناسبة يمكن التحكم في الطاقة المنطلقة خلال جزء قليل من الثانية والتي تحدث انفجاراً نووياً أن تطلق خلال فترة زمنية أطول قد تستمر أياماً (أو أسابيع) مع توجيهها لإنتاج عمل مفيد . ويطلق اسم المفاعل النووي على ذلك

الجهاز الذي يحدث فيه التحكم في الانشطار النووي للاستفادة من الطاقة المنطقية من هذا التفاعل .

وهناك تشابه بين مفاعل الطاقة النووية ومحطات الطاقة الحرارية المعتمدة على احتراق الفحم أو الغاز أو الزيت لأنّها جميعها تنتج طاقة حرارية يتحول بها الماء إلى بخار تحت ضغط عال يندفع بقوة من منطقة ساخنة إلى منطقة باردة وذات ضغط منخفض بحيث يتحول بخار الماء إلى سائل وتستخدم قوة اندفاع البخار بين المنطقتين في دفع وتحريك مولدات للتيار الكهربائي (توربينات) .

(١١-٩) تطبيقات أخرى مفيدة لظاهرة النشاط الإشعاعي :

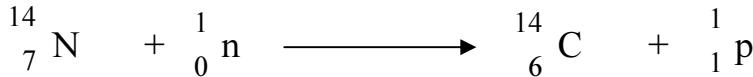
١) تعين أعمار الصخور . ٢) تعين أعمار المواد العضوية .

١) تعين أعمار الصخور :

يعتبر تعين أعمار الصخور والمعادن والمواد الأثرية المختلفة عن البقايا العضوية للحيوانات والنباتات واحداً من أهم التطبيقات العملية لظاهرة النشاط الإشعاعي . ويعتبر تقدير أعمار الصخور في الأرض من أكثر الدراسات إثارة للاهتمام كتطبيق لمفهوم عمر النصف . فمثلاً في سلسلة اليورانيوم - راديوم يعتبر وجود الرصاص Pb^{206} ضمن خام اليورانيوم في الصخور المنتشرة في الطبيعة على أنه الناتج النهائي للتحلل الإشعاعي لليورانيوم U^{238} . وبمعرفة عمر النصف للاليورانيوم يمكننا حساب الزمن اللازم لظهور الرصاص إلى جانب اليورانيوم بنسبة وزنية معينة من صخور المادة الخام .

٢) تعين أعمار المواد العضوية :

يعتبر تقدير أعمار المواد العضوية ممكناً باستخدام ظاهرة النشاط الإشعاعي وذلك لوجود نظير الكربون C^{14} المشع . وعلى الرغم من قصر نصف عمر هذا النظير إلا أن كمية ضئيلة منه توجد في الهواء الجوي على هيئة CO_2 . كما أن الأشعة الكونية (Cosmic ray) تساعد على إعادة ظهوره باستمرار نتيجة لاندماج نواة النتروجين مع نيوترون يعقبها فقدان بروتون :



معنى ذلك أن الهواء الجوي يحتوي بصورة دائمة على نسبة معينة من CO_2 المحتوى على نظير الكربون C^{14} الذي تستخدمه النباتات الخضراء في

عملية التمثيل الضوئي . وحين تتوقف حياة النباتات الخضراء تتوقف عن أخذ ¹⁴C لتوقفها عن عملية التمثيل الضوئي ، وبذلك تبدأ كمية الكربون C تتناقص في أنسجة النباتات الميتة نتيجة لتحللها إشعاعياً .

وقد أمكن بالتجربة قياس النشاط الإشعاعي للكربون C ¹⁴ في جرام واحد من الأنسجة النباتية (الخبيبية) الحية ومقارنته بالنشاط الإشعاعي للخشب المحفوظ من أزمان قديمة أو في الفحم . ومع مقارنة تلك النتائج يمكننا بمعلومية عمر النصف للكربون C ¹⁴ حساب الفترة الزمنية التي مرت على تكون ذلك الخشب . وبتطبيق هذه الطريقة تم تقدير أعمار لبقايا نباتية وحيوانية تصل إلى ٤٠ ألف سنة .

٣) استخدامات إضافية للنظائر المشعة :

تمكن العلماء خلال السنوات القليلة الماضية من اصطناع أنواع متعددة من النظائر بإطلاق قذائف من النيوترون في مفاعلات نووية صممت خصيصاً لهذا الغرض . فمن أبرز استخدامات النظائر المشعة حديثاً ما ارتبط بالكشف عن الأمراض وعلاجها ، واستخدامات في مجالات البحث العلمي مع استخدامات صناعة متعددة .

أ/ النظائر المشعة في مجال الكشف عن الأمراض وعلاجها :

يمكن معالجة الأورام السرطانية بتعريض الجزء المصابة من الجسم لجرعات من الأشعة (أشعة جاما) التي يتم الحصول عليها من مواد مشعة . تتأثر الأنسجة الحية سواء كانت سليمة أو مصابة بالإشعاع ، إلا أنه بتنظيم جرعات الإشعاع وتوجيهه بطريقة مناسبة للأنسجة المصابة يمكن حماية الأنسجة السليمة من تأثير الإشعاع بينما يتم القضاء على الأنسجة المصابة .

لقد أمكن علاج سرطان الغدة الدرقية بواسطة نظير اليود I ¹³¹ الذي يتركز في هذه الغدة . ويستخدم حالياً نظير الكوبالت Co ⁶⁰ المشع الذي تبعث منه أشعة جاما ذات القدرة الاختراقية العالية للأنسجة وذلك لعلاج سرطان الدم (اللوكيميما) ، كما استخدم نظير الفوسفور P ³² لهذا الغرض أيضاً .

من أكثر استعمالات النظائر المشعة أهمية في المجال الطبي استعمالها في تشخيص الأمراض ، فمثلاً يمكن دراسة دوران الدم في الجسم لمعرفة موقع الأجزاء المصابة بالأمراض في الجهاز الدوري ، وذلك بإعطاء الجسم كمية صغيرة من العنصر ذي النشاط الإشعاعي ثم

ترافق حركة النظير خلال الجسم بواسطة جهاز كاشف للإشعاع . فنظير التكنتيتوم Tc^{99} يؤخذ في صورة مركبات تتركز في مناطق الأورام الخبيثة بالجسم، وتشير وبالتالي إشعاعاته عن الأنسجة المصابة بتلك الأورام. ويحدث امتصاص لنظير الثاليلوم Tl^{201} في عضلات القلب وفي الأوعية الدموية ، وتوضح الصور الملقظة مناطق المرض في الجهاز الدوري لأنها لا تمتصل بذلك النظير المشع .

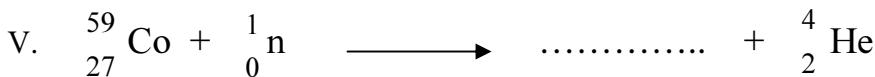
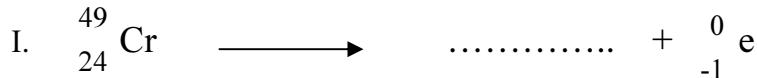
ب/ استخدامات النظائر المشعة في مجالات البحث العلمي :

تأتي هذه الاستخدامات بصورة رئيسة في إطار تقنيات (دراسات) التتبع الإشعاعي . ومن أبرز الأمثلة في هذا المجال ما قام به كالفن في جامعة كاليفورنيا بالولايات المتحدة الأمريكية لدراسة ميكانيكية عملية التمثيل الضوئي في النباتات الخضراء باستخدام نظير الكربون C^{14} المشع في ثاني أوكسيد الكربون الذي يدخل في عملية التمثيل الضوئي الذي تقوم به الأنسجة الخضراء في النباتات . يتفاعل غاز ثاني أوكسيد الكربون مع الماء تحت الظروف الموضحة بالمعادلة لإعطاء سكر الجلوكوز والأوكسجين . وكما هو معلوم الآن فإن هذه العملية تتم في خطوات . وقد كان لنظير الكربون C^{14} دور هام في إلقاء الضوء على الميكانيكية التي تحدث بها هذه التفاعلات ، ويطلق على النظائر المستخدمة في هذه الدراسات نظائر التتبع ؛ لأنها تستخدم في تتبع مسارات التفاعلات لتحديد الميكانيكية التي تتم بها هذه التفاعلات .

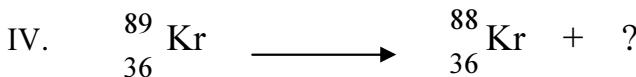
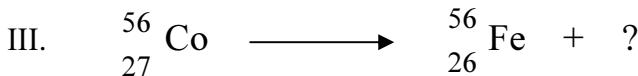
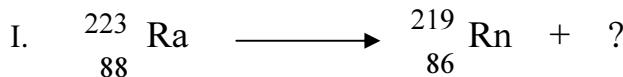


تمرين (١-٩)

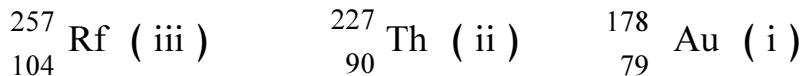
(١) أكمل المعادلات النووية الآتية بتوضيح نواة النظير الناتج في كل حالة :



(٢) ما نوع الجسيم الذي ينبعث في كل من التحولات النووية الآتية ؟



(٣) اكتب المعادلة النووية لانبعاث جسيم ألفا بواسطة كل من :



(٤) اكتب المعادلة النووية لانبعاث جسيم بيتا من كل من :

